

جامعة جنوب الوادي

كلية العلوم بقنا

قسم الكيمياء

محاضرات في الأصباغ

إعداد

د/ حسين حسن عباس

لطلاب الفرقة الثانية بكلية التربية شعبة

العلوم البيولوجية و الجيولوجية

2024 الترم الثانى

الأصبغ

مقدمة:-

ليست الصباغة إلا تلوين المنسوجات والجلود والمواد الأخرى بطريقة تجعل اللون ثابتاً، ويظهر كما لو كان جزءاً متمماً للنسيج وليس مجرد دهان سطحي. لقد كان عدد المواد المستخدمة لإنتاج الألوان قليلاً في العصور القديمة وكانت تستخرج من المصادر النباتية أو الحيوانية. ومنذ قديم الزمان أي من حوالي 3000 سنة قبل الميلاد استخدم المصريون صبغة النيلة (indigo) التي توجد على هيئة مركب جليكوزيد في ورقة نبات النيلة. أما الاليزارين وهو أيضاً مادة ملونة فقد عرفت من قديم الزمن حيث توجد في جذور نبات العفلق. وبالرغم من أنه هو نفسه مادة ملونة ضعيفة فإنه يعطي مع الأملاح الفلزية ظلالاً مختلفة من الألوان الحمراء والزرقاء. وكان قدماء المصريين ينتجون اللون الأحمر الأرجواني أو الفاقع بغمس النسيج أولاً في محلول الشبة أو ماء الجير ثم غليه بعد ذلك في محلول مستخلص من جذور نبات العفلق. أما القرمز السوري (بنسبه إلي مدينة صور) فكان يستخرج من قوقع صغير (Murex bandaris) يوجد بالقرب من مدينة صور، وسمي بالأزرق الملكي وذلك لندرته وارتفاع ثمنه، وكانت هذه الأصباغ وأمثلة قليلة غيرها التي وجدت في الطبيعة تؤلف المواد الملونة في العصور القديمة، وظلت تستخدم على مر العصور

مع إضافات قليلة حتى ظهور صناعة تخليق المواد الملونة في الجزء الأخير من القرن التاسع عشر.

أما في الوقت الحاضر فإن النيلة والأليزارين الأزرق السوري (6,6)-
ثنائي برومو-انديجو (6,6⁻ - dibromoindigo) ومئات عديدة أخرى
من الأصباغ تُخلق بتكاليف زهيدة من مواد ناتجة من قطران الفحم، ولذلك
يطلق عليها أصباغ قطران الفحم أو أصباغ الأنيلين بالرغم من أن كثيراً
منها ليس له علاقة مباشرة بالأنيلين نفسه. وتتنمي مثل هذه الأصباغ إلى
فصائل عديدة بنيت على أساس تركيبها الكيميائي، ويحسن عند دراستها ألا
نبدأ بدراسة الأصباغ نفسها، بل يجدر بنا أن ننبه الأذهان إلى العلاقة بين
لون المادة وتركيبها الجزيئي. وفيما يلي بعض الأمثلة التي توضح هذه
العلاقة.

(2) اللون والتركيب:

إن لون المادة يتوقف على قدرتها على امتصاص جزء من الضوء في
الطيف المرئي، فمثلاً إذا امتصت مادة ما كل الضوء ماعدا اللون الأحمر
فهي إذن تسمح بمرور (Transmits) اللون الأحمر أو تعكسه، ولذا تظهر
حمراء، وعلى النقيض من ذلك إذا امتصت اللون الأحمر فقط، فإن الضوء
الذي تسمح بمروره أو تعكسه يحوي جميع الألوان المرئية ما عدا اللون

الأحمر، ولذا فإنها تظهر للعين في اللون المكمل للأحمر، وهو الأزرق الضارب للخضرة، ويبين الجدول التالي أزواج الألوان المكملة.

طول الموجة (وحدات انجستروم)	الألوان المكملة	الألوان	طول الموجة (وحدات انجستروم)
5450 - 5300	أخضر ضارب للصفر	بنفسجي	4200 - 4000
5800 - 5450	أصفر	نيلة	4450 - 4200
6300 - 5800	برتقالي	أزرق	4900 - 4450
7200 - 6300	أحمر	أزرق ضارب للخضرة	5100 - 4900
7500 - 7200	أزرق أرجواني	أخضر	5300 - 5100

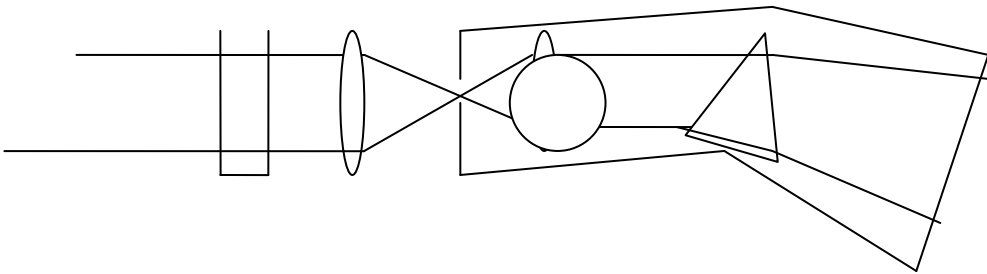
فإذا ما امتصت مادة ما لوناً من المذكور في أحد الأعمدة في

الجدول فإنها ستظهر في اللون المقابل قرين كل لون في العمود الثاني،

وهناك بعض المواد التي تمتص أكثر من لون واحد من ألوان الضوء،

ولذلك فإن تأثيرها في العين في هذه الحالة ناتج من تداخل الألوان المكمل
للألوان الممتصة.

إن معظم المركبات العضوية لها خاصية الامتصاص الانتقالي للضوء
ولكن في الغالبية العظمى للحالات يكون الامتصاص في المنطقة فوق
البنفسجية حيث لا يمكن لعين الإنسان أن تحس أو تتأثر به، وذلك فإن العين
لا تصح كأداة لدراسة امتصاص الضوء كما يصلح لها المطياف أو
الإسبكتروجراف (Spectrograph) حيث تستخدم ألواح فوتوغرافية
حساسة لمدى أوسع من أطوال الموجات الضوئية، إذ أنها تمتد من فوق
البنفسجية إلى تحت الحمراء مارة بالمنطقة المرئية. والشكل التالي يبين
كيفية استخدام هذا المطياف كما يأتي:



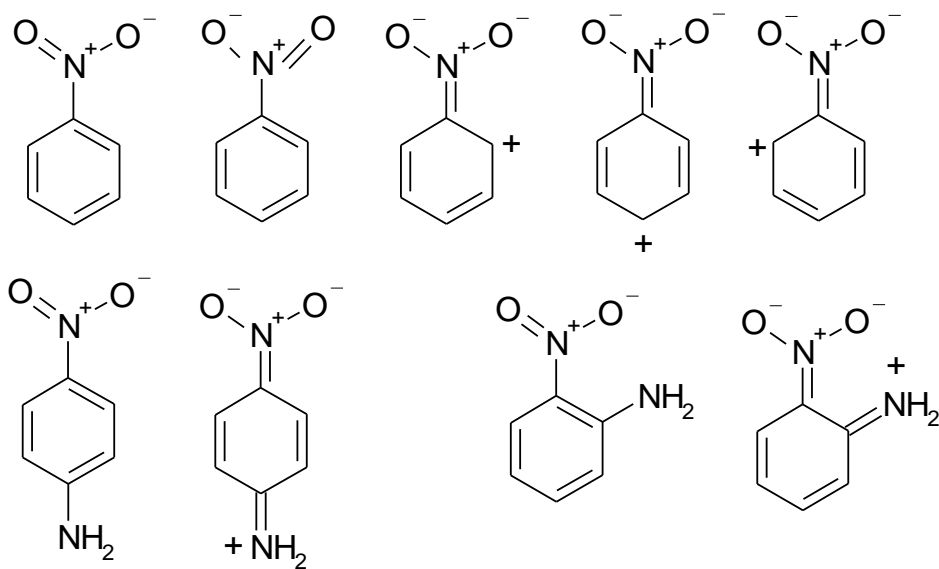
(شكل 1)

إذا مر ضوء من المصدر (L) جلال خلية فارغة من الكوارتز ثم خلال منشور بالمطيف فإنه يخرج منتشرأ على شكل طيف وبذلك يتعرض اللوح الفوتوغرافي الحساس لجميع أطوال الموجات الضوئية من الأشعة تحت الحمراء إلى الأشعة فوق البنفسجية والصورة الموجبة التي يحصل عليها من هذه الصورة السالبة توضح جميع الموجات الضوئية في الطيف كما هو واضح في الرسم البياني (أ) من الشكل 2، وتسجيل امتصاص الطيف لسائل ما ثمأ خلية الكوارتز بهذا السائل ثم نعيد تصوير الطيف، فإذا امتص هذا السائل أي طول من الموجات الضوئية فإنه يظهر أسود على اللوحة الفوتوغرافية الموجبة والتي كانت بيضاء في اللوحة السالبة، واليك بعض الرسوم البيانية التي توضح الامتصاص الطيفي للبتروال والأنيلين (مقطر مرتين في جو من الهيدروجين) ثم النيتروبنزين.

بفحص الطيف (ب) يتبين أن الضوء المار من خلال سائل البنزين في خلية الكوارتز قد أمتص منه موجات ضوئية ذات أطوال أقل من 2850 انجستروم (°)، ويصاحب هذا الامتصاص تذبذب الالكترونات في الجزئ نتيجة لإزعاجها بأشعة ضوئية ذات تردد معين، ويمكن مقارنة هذه الحالة بظاهرة التردد التأثري لشوكة رنانة أو وتر البيانو إذا ما نشطت بنغمة لها نفس التردد صادرة من آلة مجاورة. وعلى هذا فإن جزءا معيناً

من الضوء فوق البنفسجي قد امتصه البنزين، وإن هذه الحقيقة قد سجلت علي اللوحة الفوتوغرافية، في حين أن العين لا يمكن أن تحس بهذا الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية، ولذلك يوصف البنزين بأنه مادة عديمة اللون.

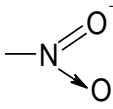
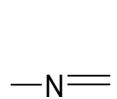
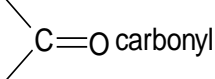
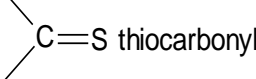
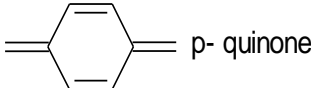
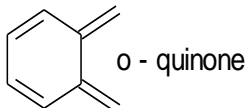
أما في حالة النيترو- بنزين فإن المطياف يوضح أن الضوء البنفسجي والنيلي قد أمتصا امتصاصا كاملا تقريبا، ولذلك فإنه يظهر بلونه المكمل وهو الأصفر، وامتداد حزمه الامتصاص من فوق البنفسجي إلى الجزء المرئي من الطيف له علاقة بازدياد التذبذب الالكتروني الذي تعكسه مجموعة النيترو على حلقة البنزين، وحيث إن النيترو تسمى مجموعة حاملة للون (كروموفور، chromophore) والكلمة مشتقة من الأصل اليوناني (لون = chroma، يحمل = phorein).



resonance structures of nitrobenzene & nitroaniline

يُلاحظ في جميع صيغ النيترو- بنزين المبينة بعاليه والتي لها تكوين أرثو- وبارا- كينون (0- and p-quinone) وجود شحنة موجبة على ذرة الكربون. فإذا ما ارتبطت بالحلقة مجموعة مانحة للإلكترونات في الوضع أرثو- أو بارا- بالنسبة لمجموعة النيترو فإن مساهمة التكوين الكينوني في التركيب الإلكتروني للجزئ سوف يزداد بشكل واضح حيث إن المجموعات المانحة للإلكترونات أكثر استعدادا لتقبل الشحنات الموجبة عن ذرة الكربون، وتبعاً لذلك يزداد اللون وضوحاً. وهذا الشرط يتوافر في وجود مجموعة الأمينو حيث أنها مجموعة مانحة قوية للإلكترونات، ولذا فإن النيترو- انيلين أكثر اصفراراً من النيترو- بنزين، أما أرثو- نيترو-

انيلين فإنه يرتقالي اللون، حيث إن مجموعة الأمينو تساعد في ظهور اللون، ولذا فإنها تسمى بالاكسوكروم (auxochrome) أي مجموعة مساعدة للألوان. يدعم هذا الرأي الحقيقة المعروفة بأن بارا- نيترو- انيلين ذو عزم ازدواج كبير يساوي $6,1 \times 10^{-18}$. وهذا يدل على أن التركيب الكينوني يسهم بنصيب وافر في حالة الجزئ الحقيقة. أدت المشاهدات لعدد كبير من المركبات إلى تقسيمها إلى مجموعات معينة مثل الكروموفورات (حاملة الألوان) كمجموعة النيترو، والاكسوكرومات كمجموعة الامينو، والجدول 1 يوضح هذه المجموعات الأكثر شيوعا.

auxochrome	chromophore	
—O—H hydroxyl	 nitro	 azoxy
—NH ₂ amino	—N=O nitroso	—CH=N— azomethine
—NHR monoamino	 carbonyl	—CH=CH— ethenyl
—NR ₂ diamino	 thiocarbonyl	—N=N— azo
	 p- quinone	 o - quinone

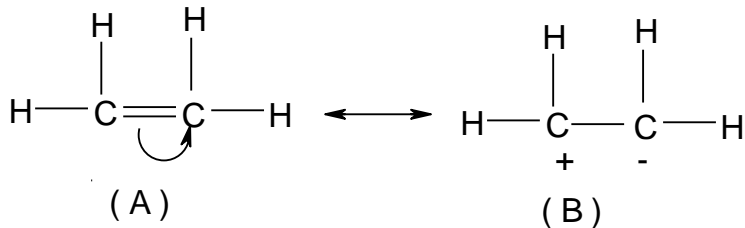
Chromophores and auxochromes

جدول 1

بفحص القائمتين يتضح أن المجموعات الكروموفورية تكون غير مشبعة، وغالبا تكون مستقبلة للالكترونات في حين أن الأوكسوكرومات مجموعات مانحة للالكترونات. يمكن اعتبار أن التركيبات الأرتو- والبارا- كينونية هي حالات خاصة لعدد من مجموعات الايثينيل كما أن مجموعات الكربوكسيل وحمض السلفونيك بالإضافة إلى الهالوجينات كثيرا ما توجد في المركبات الملونة ولكنها قليلة التأثير ككروموفورات أو كاوكسوكرومات.

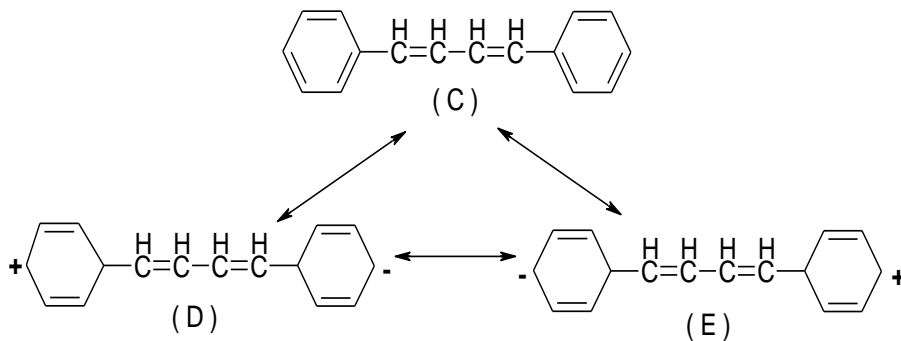
3- هيدروكربونات ملونة:-

إن امتصاص الضوء يصاحبه تذبذب الكتروني داخل الجزيء أو الايون، فإذا اتخذنا الاثيلين مثلا فإننا نجد أن الطاقة الممتصة لإزاحة الالكترونات من ترتيبها الموضح في الصيغة (A) إلى ذلك الموضح في الصيغة (B)، إلا أنه نظرا لأن الجزيء يميل للعودة إلى الوضع (A) لقصر المسافة بين الشحنتين المتضادتين فإن معدل سرعة تذبذب الالكترونات يكون كبيرا، وعليه فإن حزمة الامتصاص تقع في المنطقة فوق البنفسجية البعيدة حيث لا تؤثر في عين الإنسان.



أما المركبات مثل ثنائي- فنيل بيوتاديين (diphenylbutadiene) فإن الطاقة الممتصة من الضوء الساقط قد تسبب إزاحة الإلكترونات في الصيغة (C) إلى اليمين، وبذلك تستحدث الصيغة (D)، أما الإزاحة المماثلة إلى اليسار فإنها تنتج التركيب (E).

ويلاحظ في كلا التركيبين المستقطبين للجزئ أن الشحنات المتضادة متبعدة جدا عن بعضها، وعلى ذلك فإن قوى استعادة الإلكترونات لوضعها الأصلي أقل بكثير منها في حالة جزئ الاثيلين السابق ذكره، كما أن معدل الذبذبة الإلكترونية أقل منها في حالة الاثيلين، وعلى ذلك فحزمة الامتصاص ل ثنائي- فنيل بيوتاديين (diphenylbutadiene)، بالرغم من أنها ما زالت في منطقة الأشعة فوق البنفسجية التي لا تتأثر بها العين فإنها قريبة جدا من الطيف المرئي.

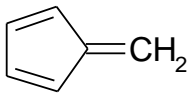


وإذا زاد قليلا طول المجموعة المتزاوجة المشتملة على الروابط الأحادية والمزدوجة بالتبادل بإدخال مجموعة أوليفينية أخرى بين حلقتي البنزين ويجعلها تمتص في منطقة اللون البنفسجي المرئي، ولذا تظهر للعين صفراء اللون (اللون الأصفر هو اللون المكمل للبنفسجي). وقد وُجد أنه بازدياد طول المجموعة المزدوجة بالتبادل كما في حالة ثنائي فينيل بولييينات $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}=\text{CH})_x-\text{C}_6\text{H}_5$ فإن لونها يفتق تدريجيا فيكون برتقاليا إذا كانت $n=10$ وبنفسجيا قاتما إذا كانت $n=11$. ولما كنت الألوان لمثل هذه الهيدروكربونات تُفسر قبل عام 1930 على أساس اشتغالها على عدد كبير من مجموعات الايثينيل $(-\text{CH}=\text{CH}-)$ الكروموفورية، ومع احتفظنا بفكرة المجموعات الكروموفورية إلى الآن فإنها قد عُدلت بحيث يُعزى هذا التغير التدريجي في اللون إلى سهولة

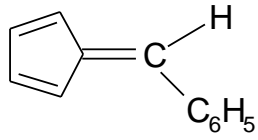
الذنبية الإلكترونية إذا ما نشطت هذه المجموعة المزدوجة بالتبادل بتأثير ما تمتصه من ضوء.

يُعزى لون البوليينات الموجودة في نبات الجزر وبعض المنتجات الغذائية الأخرى إلى تعدد مجموعات الايثينيل المتبادلة- مثل هذه الهيدروكربونات الملونة ليست أصباغاً، إلا أنها تعطينا أمثلة واضحة للعلاقة بين مجموعة الروابط المزدوجة المتبادلة داخل الجزئ وبين لون المركب.

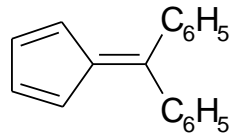
إن كثيراً من الهيدروكربونات الحلقية المشتملة على روابط مزدوجة بالتبادل ملونة، مثلاً الفولفين (Fulvene) وهو أحد ايزومرات البنزين ذو لون أصفر، في حين أن مشتقيه أحادي- وثنائي- الفينيل (phenyl- and diphenylfulvene) أحمر اللون، ويرجع اختلاف طيف الامتصاص للفولفين عن البنزين إلى أن الروابط المزدوجة في الفولفين لا تصنع مجموعة مزدوجة بالتبادل، وإدخال مجموعتي فينيل في مجموعة المثيلين يزيد في عمق اللون.



Fulvene
(yellow)



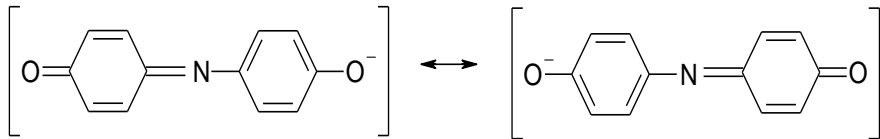
Phenylfulvene
(red)



Diphenylfulvene
(red)

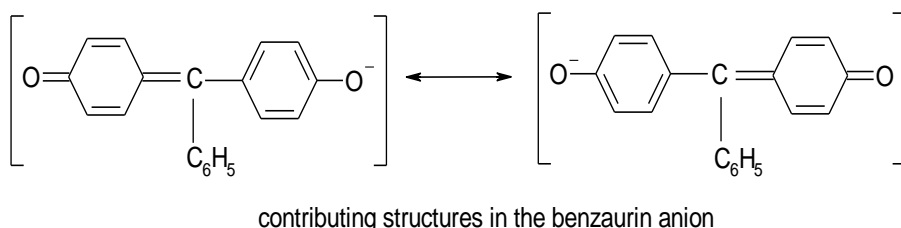
4- مجموعة ذات روابط مزدوجة متبادلة لأيون صبغة:

إن معظم الأصباغ ما هي إلا أملاح لأحماض أو قواعد وفي كلتا الحالين نجد أن أيون الصبغة ذو مجموعة تشتمل على روابط أحادية وثنائية متبادلة، وهي هجين الكتروني لعدد من التراكيب المختلفة. ولهذا فمن المتوقع أن يرجع سبب امتصاص الضوء في هذا الأيون إلى تذبذب الإلكترونات ، وغالبا ما تكون أيونات الصبغة مجموعات متماثلة بها روابط بالتبادل، ويمكن تمثيلها باثنين أو أكثر من الصيغ الإلكترونية المتكافئة؛ فمثلاً في حالة الاندوفينولات التي تُحضر بتكاثف الكينون مع امينو- فينول يلاحظ أنه بالرغم من أنها غير ثابتة ثباتا كافيا يجعلها صالحة للاستخدام كصبغة، فإنها تعطي في المحاليل القلوية ألواناً زرقاء قوية، وعند كتابة صيغة أيون الصبغة يمكننا وضع الشحنة السالبة على أي من ذرتي الأكسجين.

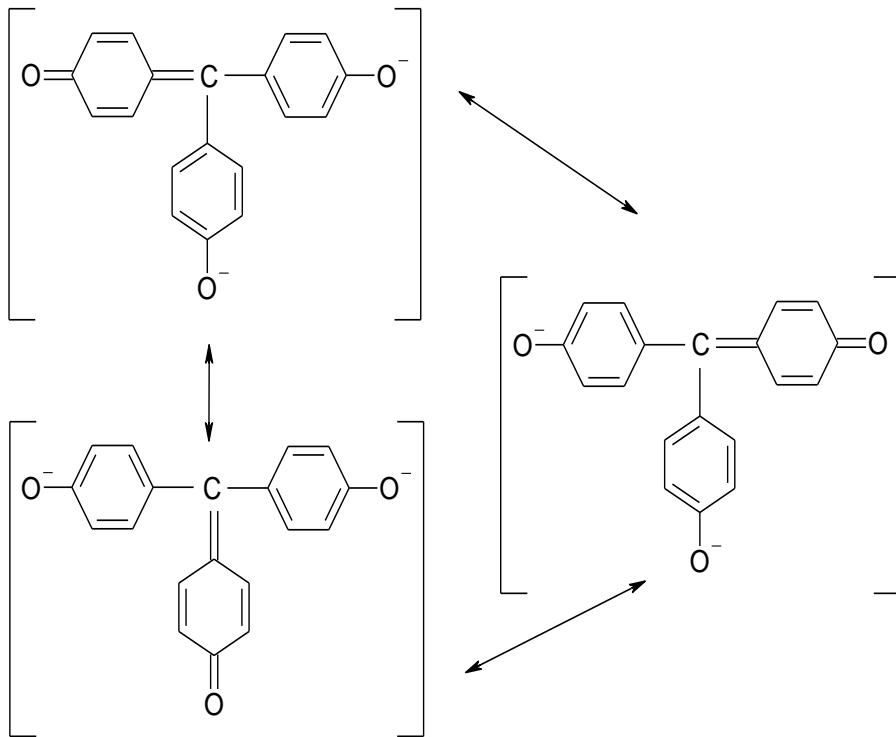


contributing structures in the indophenol anion

يمكن زيادة إيضاح هذه الفكرة بالبنزأورين (benzaurin) فهو مسحوق أحمر مشرب بالصفرة، يكتسب اللون الأزرق في المحاليل القلوية، وقد تكون الشحنة السالبة على أي من ذرتي الأكسجين، كما أن أيوناتها كما هي الحال في الاندوفينول (indophenols) ما هي إلا هجين لرنين الكتروني للتركيبين النهائيين الموضحين بالصيغتين التاليتين:



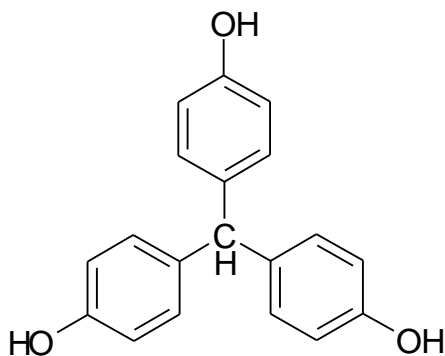
لا تؤثر الاوكسوكرومات في لون الصبغة فقط، بل إنها تساعد أيضا على تثبيتها في النسيج، ويُعزى عدم صلاحية البنزأورين كصبغة لعدم اشتماله على عدد كاف من الاكسوكرومات. بإدخال مجموعة هيدروكسيل إضافية في حلقة البنزين الأخرى تتكون صبغة الأورين، ويتميز ملحها ثنائي الصوديوم بلون أحمر واضح. والأيون السالب لهذه الصبغة يمكن كتابته بأي من الصيغ الآتية، وهو يستعمل لصبغة أوراق الحائط وبعض الأوراق الأخرى.



bivalent aurin anion

5- فقدان اللون بالاختزال (الأصباغ عديمة اللون):

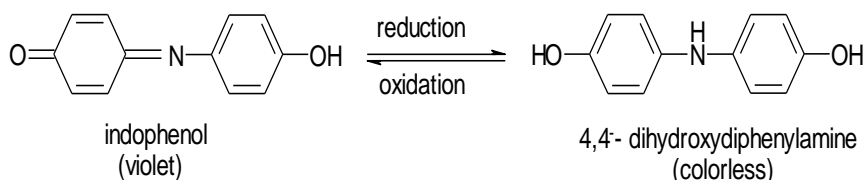
إن طول المجموعات المشتملة على روابط زوجية وأحادية متبادلة لصبغة ما عامل مهم في تكوين اللون، وأي تغيير في تركيب الصيغة يسبب عزل جزء من مجموعة الروابط المزدوجة المتبادلة عن بقية جزئ الصبغة أو (أيونها) يؤدي عادة إلى إزاحة حزمة الامتصاص نحو المنطقة فوق البنفسجية للطيف، وبذلك يختفي اللون المرئي. فمثلاً اختزال مجموعة الكينونويد (quinonoid) في صبغة الأورين إلى حالة البنزينويد (benzenoid) تركز مجموعة الروابط المزدوجة المتبادلة في حلقة البنزين الفردية، وبذلك يزول اللون، ويمكن استرجاع اللون الأصلي ثانياً بالأكسدة.



4,4',4''- trihydroxy triphenyl methan

(white aurin)

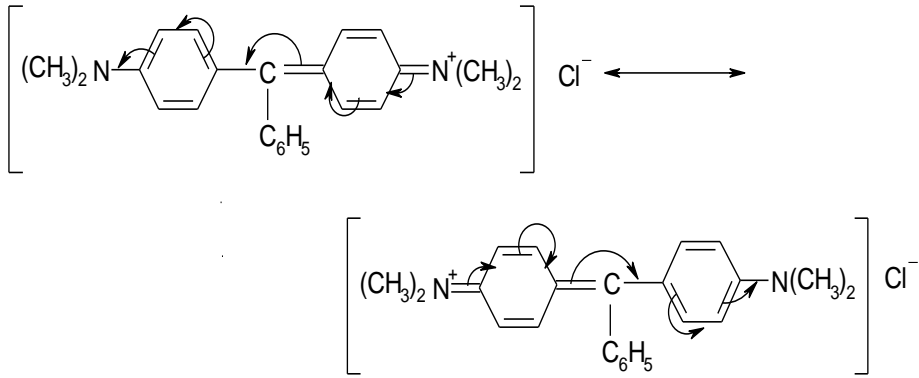
يُطلق على الأشكال المختزلة للأصباغ- وهي عديمة اللون أو ذات ألوان باهتة- بالأصباغ عديمة اللون.



وكذلك عند اختزال صبغة من نوع اندو- فينول ينتج مركب ثنائي- فينيل أمين عديم اللون، فالعملية عكسية، ويمكن استرجاع لون الصبغة ثانيةً بالأكسدة. تستخدم مشتقات ثنائي- فينيل أمين كأدلة اختزالية مؤكسدة في عمليات التحليل الكمي، مثل أملاح النحاسوز مع ثنائي الكرومات.

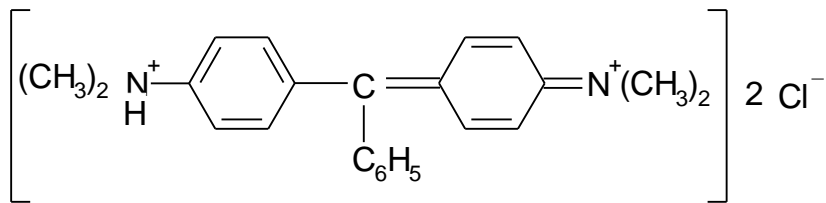
6- تغير اللون في المحاليل الحمضية:

إن تغير لون صبغة ما بإضافة حمض يمكن إيضاحه بدراسة إحدى الصبغات المألوفة مثل اخضر الملاكيت (Malachite green) التي تعتبر هجيناً لرنين الكتروني للتركيبين الأساسيين الموضحين في الصيغتين الآتيتين:



contributing structures in the malachite green

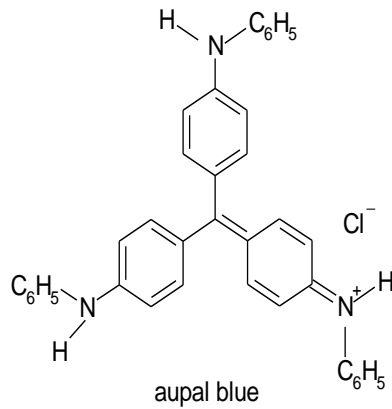
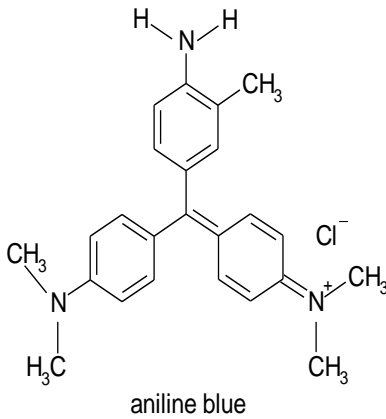
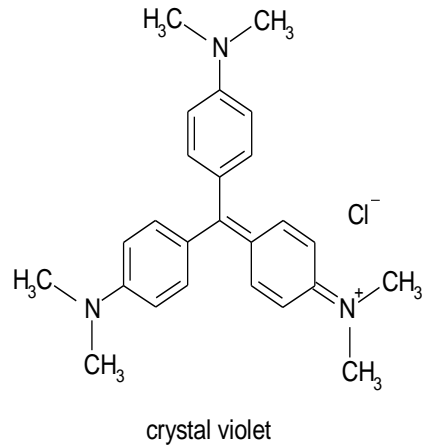
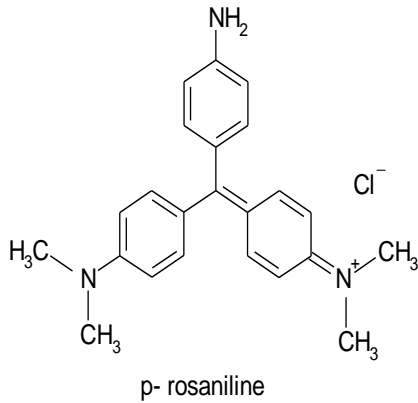
وفيها تتم إزاحة أزواج الإلكترونات كما هو موضح بالأسم. إذا ما أضيف حمض (وليكن الهيدروكلوريك مثلا) إلى محلول مخفف من هذه الصبغة فإن البروتون يتحد بزوج الإلكترونات الطليق على إحدى ذرتي النتروجين مما يسبب إعاقة الذبذبة الإلكترونية إلى حد كبير فيتحول لون المحلول من الأزرق الضارب للخضرة إلى الأصفر الباهت.



malachite green hydrochloride

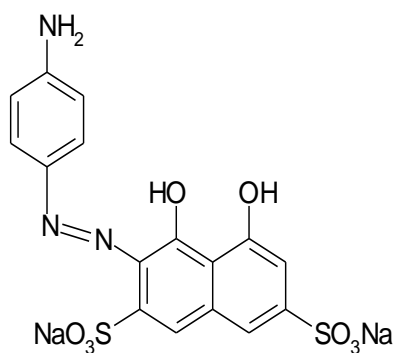
7- مجموعة باثوكرميك وهيبسوكروميك:

يتأثر لون صبغة ما بإحلال مجموعات باثوكرميك (مظهرة) أو مجموعات ذات تأثير عكسي تسمى بمجموعات هيبسوكروميك (مضغفة).
توضح السلسلة الآتية من الأصباغ التغير اللوني الناتج من إحلال مجموعات باثوكرمومية في مجموعة الأمينو (وهي مجموعة أوكسوكروم)
لصبغة بارا- روزانيلين.

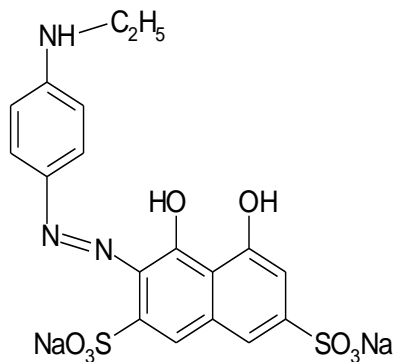


وعلى العموم فمجموعات الألكيل (-R) والأريل (-Ar) هما مجموعتان
باتوكرومية (مظهرة اللون). أما مجموعات الأستيل (-CH₃CO-)
والأسيل (-RCO-) فهي مجموعات هيسوكرومية (مخففة للون)، من
الواضح أن المجموعات الأخيرة تعيق من الذبذبة الإلكترونية لأيون
الصبغة لأنها مجموعات قابلة للإلكترونات، فاستبدال مجموعة الأمينو
بمجموعة اسيتامينو في صبغة بارا- روزانيلين يسبب تخفيفا كبيرا في اللون
إلى حد أنها تصبح غير صالحة كصبغة، كما أن إتلاف قاعدية مجموعة
الأمينو يؤدي إلى أن الصبغة تفقد قدرتها على الالتصاق بالنسيج.

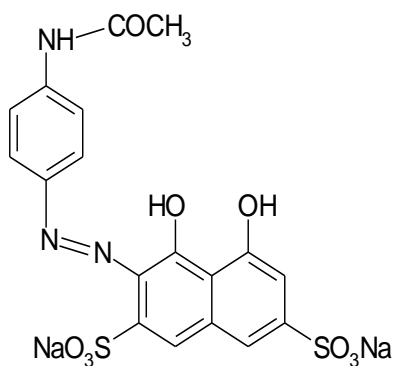
إن مجموعات الهيسوكروميك المخففة للألوان عظيمة الفائدة في حالة
أصباغ الأزو التي بها عدد كبير من الأكسوكرومات، بأسيلة جزء منها ينتج
أصباغا أخف لونا. والصبغ الآتية توضح التغير (في اللون) عند الكلة (
مجموعة باتوكرومية) أو أسيلة (مجموعة هيسوكرومية) مجموعة
الأمينو.



victoria violet



ethyl blue acid



constant red acid

تؤدي أسيلة مجموعة الأمينو إلى إزاحة حزمة الامتصاص للصبغة ناحية الموجات طويلة الموجة، وبذلك يتغير لون الصبغة من البنفسجي إلى الأزرق، وعلى العكس فإن أسيلة مجموعة الأمينو تزيح حزمة الامتصاص نحو موجات الضوء القصيرة، ولذا يتغير لون الصبغة من البنفسجي إلى الأحمر.

تسمية الأصباغ:

إن كثيرا من الأصباغ ذات تراكيب جزيئية كبيرة، وأسمائها الكيميائية طويلة جدا لا تناسب الاستعمال التجاري، ولذا يضع المنتجون أسماء خاصة للأصباغ التي ينتجونها، ويترتب على ذلك أن صبغة معينة قد تباع في الأسواق تحت أسماء مختلفة عديدة، فمثلا أسماء بارا- روزانيلين (pararosaniline) والماجنتا (magenta) والفوشين (fuchsine) كلها لصبغة واحدة حمراء وردية.

لإزالة هذا التضارب في الأسماء وُضعت مواصفات خاصة لكل صبغة فنشرت جمعية الصباغين والملونين بانجلترا عام 1924 (The Society of Dyers and Colorists, England) « دليل اللون » وفيه عينت رقما خاصا لكل صبغة. أما في ألمانيا فقد وضع شولتز (Schultz) جدولا للمواد الملونة (Farbstofftabellen) ليؤدي نفس الغرض.

نظرية فيت للألوان

وضع فيت نظريته للألوان على اعتبار أن الصيغة تتكون من ثلاثة أجزاء: (1) **كروموجين** (منتج اللون) وهي (مجموعة توجد في الكروموجين) المادة الأب أو الأصل، والتي منها يمكن أن تنشأ الصبغة (2) **كروموفور** (حامل اللون) وهي مجموعة توجد في الكروموجين (3) **الاكسوكروم** (مجموعة مظهرة للألوان) وهي التي يمكن أن تكوّن أملاحا مع الأحماض أو القلويات. توضح صبغة أخضر الملاكيت هذه النظرية بسهولة، وبما أنها أحد مشتقات ثلاثي فنيل-ميثان، فيمكن اعتبار الأخير أنه **الكروموجين** لصبغة أخضر الملاكيت. اعتبر فيت أن التكوين الكينوني هو **الكروموفور**، أما مجموعة ثنائي مثيل-امينو (وخاصة تلك التي توجد على حلقة البنزينويد) فهي **الاكسوكروم**. ولقد كانت هذه النظرية مفيدة خلال السنوات التي نشأت فيها صناعة الصباغة (1875- 1920)، ولكنها تحتاج إلى بعض المراجعة لصياغتها ووضعها في الأسلوب الحديث، وحسب الآراء الحديثة فإن الهيدروكربون الأصلي (**كروموجين**) لصبغة أخضر الملاكيت هو مادة ثلاثي فنيل ميثان (**triphenylmethane**) وبذا لا يحتاج الجزء الأول من نظرية فيت إلى أي تعديل، أما الذي يحتاج إلى تعديل فهما الجزءان الثاني والثالث من النظرية (**Chromophore and**

(auxochrome) واللذان اعتبرهما فيت قسمين مستقلين للصبغة، في حين أنهما بالنسبة للآراء الحديثة جزءان في وحدة تربطهما ظاهرة الرنين الإلكتروني، فالروابط الكينونية محددة المكان داخل إحدى الحلقتين، ولكن المجالات الكهربائية منتشرة حول أيون الصبغة بصفة عامة، والصبغ التي تكتب بها على الورق لا تمثل إلا الحالات القصوى للرنين وتبين فيها الرابطة الكينونية على إحدى الحلقتين.

تصنيف الأصباغ

إن تكوين الأصباغ أو إنتاجها ينقلنا تلقائيا إلى مشكلة بناء الجزيء ذي المقدرة على أن يكون له رنين الكتروني مماثل لما ذكر آنفا. هناك أنواع عديدة من المواد لها مثل هذه الاحتمالات، ولذا فإن الأصباغ قد تنتمي إلى أصناف مختلفة من المركبات. يمكن تصنيف الأصباغ بعدة طرق تعتمد على وجهات نظر مختلفة، فيمكن تصنيفها حسب طرق استخدامها أو أنواع المواد التي تُستخدم لها مثل القطن والحريير والصوف والجلد والورق وهكذا، أو تُصنف حسب تركيبها الكيميائي، وطريقة التصنيف الأخيرة هي أكثر الطرق صلاحية للغرض الحالي من الدراسة. وسوف نذكر فيما يلي بعض الأصباغ شائعة الاستعمال والتي تنتمي إلى الأصناف الآتية:

- 1- أصباغ نيترو ونيتروزو
- 2- أصباغ آزو
- 3- أصباغ ثلاثي فنيل ميثان
- 4- أصباغ فتالين
- 5- أزين
- 6- أصباغ انثراكينون
- 7- أصباغ الدن أو الأحواض
- 8- أصباغ الأزهار

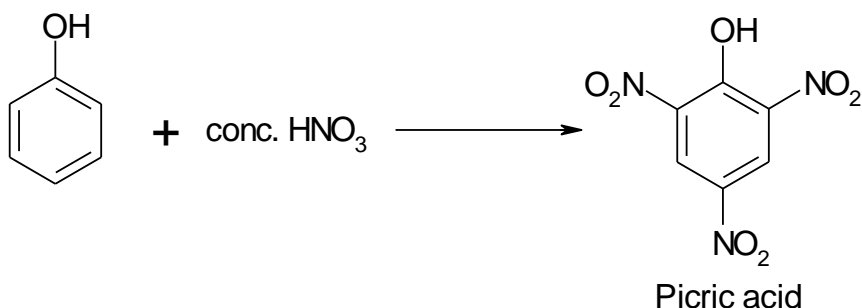
أصباغ نيترو- ونيتروزو (Nitro- nitroso Dyes)

إن أصباغ هذا الصنف هي مشتقات مركبات نيترو- ونيتروزو فينولات

(nitro- and nitrosophenols).

i- حمض البكريك (picric acid):

وهو عضو معروف في هذه المجموعة ويحضر من نيترة الفينول:

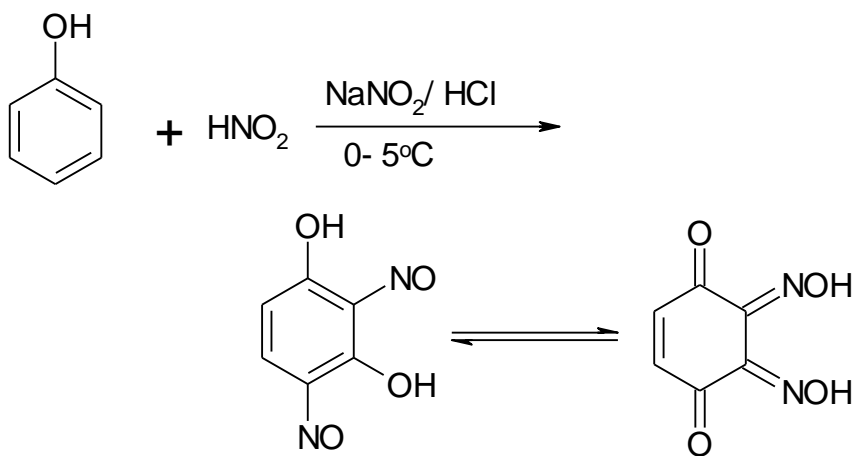


يستخدم لصبغ الحرير والصوف باللون الأصفر، إلا أنه يُستخدم أساسا في

صناعة المتفجرات.

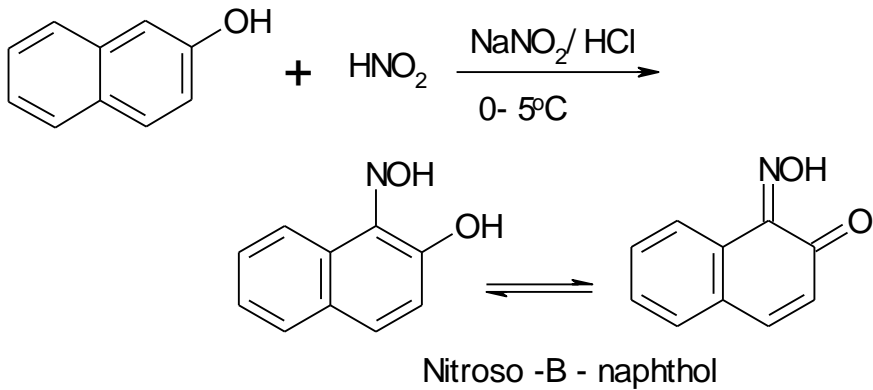
ii- أخضر ريزورسين (resorcine green):

وهو ثنائي نيتروزو- ريزورسينول (dinitrosoresorcinol)، يحضر بتأثير حمض النيتروز على الريزورسينول، ويستخدم في العادة لصبغة الأنسجة ويثبت على النسيج بمرسخ من أملاح الحديد. والنيتروزوفينولات مواد توتوميرية (tautomeric) مع الكينون- اوكسيم، وغالبا ما توجد هذه الأصباغ في الصيغة الأخيرة وخاصة عند تحويلها إلى محاليل ملونة بمعالجتها بمرسحات اللون الفلزية.



iii- أخضر نفثول ي (naphthol green u):

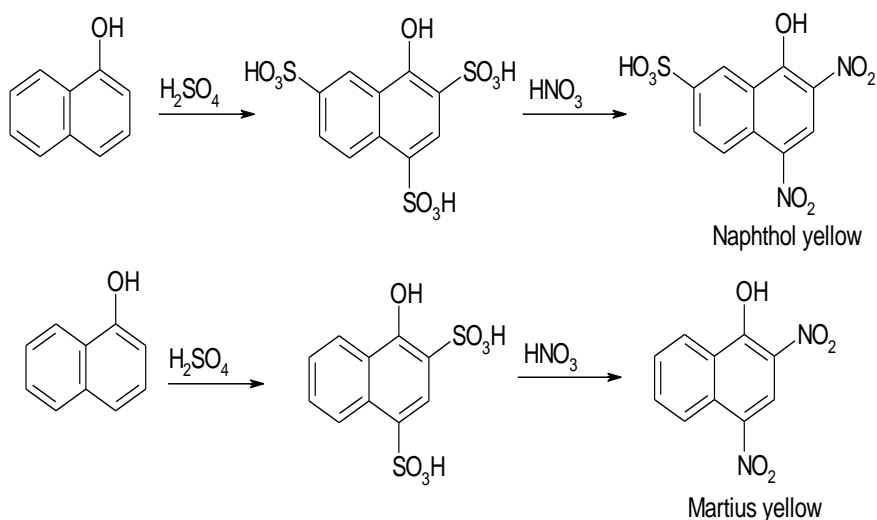
نيتروزو بيتا- نفثول (nitroso β - naphthol) صبغة تسمى أخضر نفثول ي أو جامبين ي وبأسماء أخرى عديدة، وتحضر بتأثير حمض النيتروز على بيتا نفثول وتعطي الصوف اللون الأخضر إذا ما استخدم ملح كمرسخ للون، أو اللون البني إذا ما استخدم ملح الكروم أو النيكل أو الكوبالت.



٢٧- أصفر ماريتوس وأصفر نفتول س (maretous and naphthol)

:C

من أصباغ النيتروزو الأخرى صبغة أصفر ماريتوس وصبغة أصفر نفتول س، وهى أصباغ مباشرة للصوف وتستخدم عادة للأنسجة في حمام حمضي ضعيف. وينتج أصفر نفتول س عن طريق سلفنه 1- نفتول إلى حمض 1- نفتول- 2,4,6- ثلاثي سلفونيك (1- naphthol- 2,4,6- trisulphonic acid) ثم إحلال مجموعتي نيترو محل مجموعتي حمض السلفونيك في الوضعين 2, 4. أما أصفر ماريتوس فيحضر بنفس الطريقة، ولكن بدرجة سلفنه أقل.

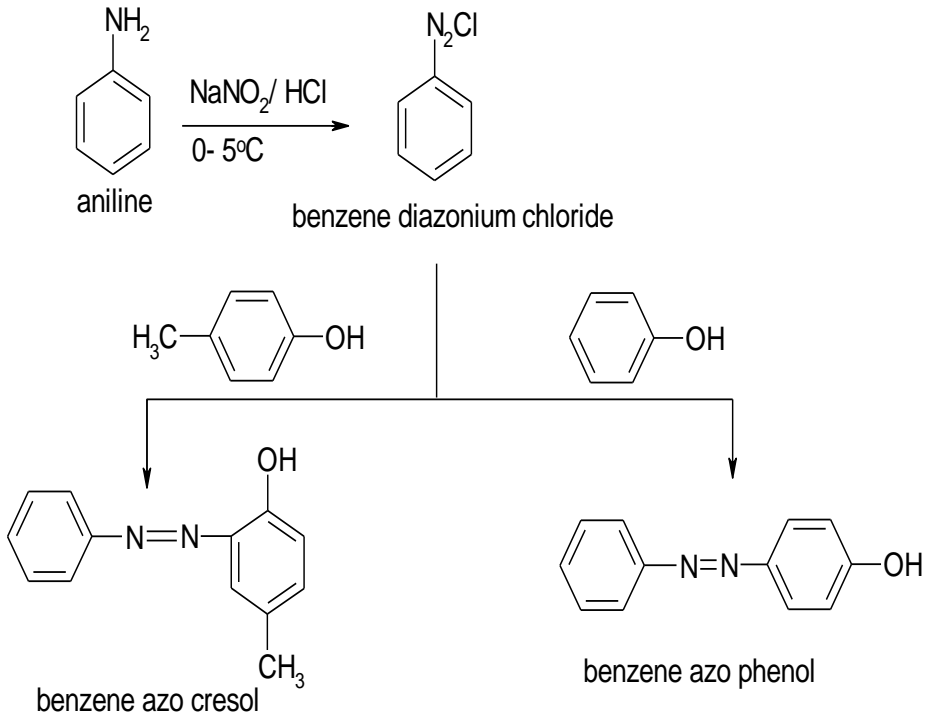


وتبعا لنظرية فيت تعتبر مجموعات النيترو في هذه الأصباغ مجموعات
حاملة للألوان (كروموفورات)، أما مجموعات الهيدركسيل فهي
مجموعات أوكسوكرومات.

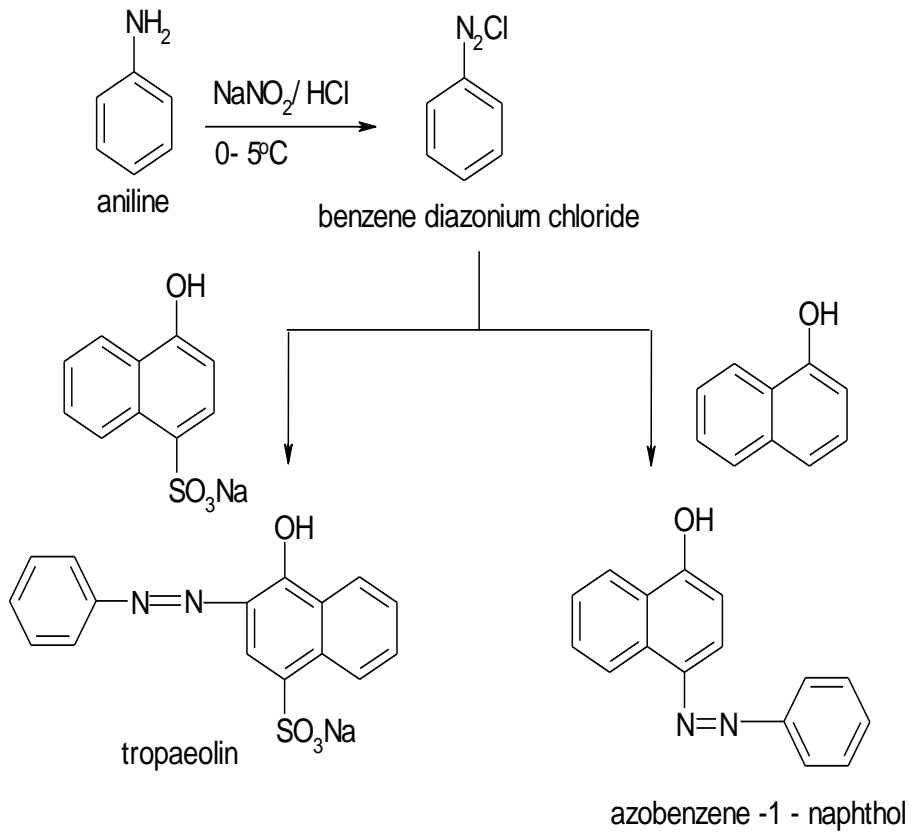
أصباع الأزو

يمكن بسهولة تحضير مجموعة أصبغ الأزو ذات النطاق الواسع في الألوان، وكثير منها ثابت تماما للضوء وعوامل التنظيف، ولهذا فهي تكون إحدى الفصائل الهامة من المواد الملونة. ولتحضير إحدى صبغات الأزو يُختار أمين أروماتي أولي، وتجرى عليه عملية الدستزة (diazotization)، ثم تفاعل الأزواج (coupling) مع فينول أو أمين أروماتي أولي.

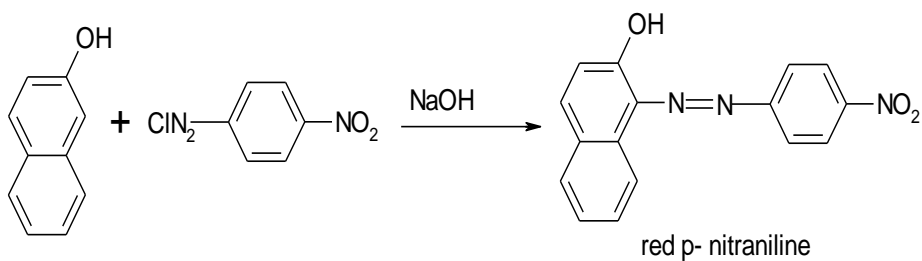
z- الأوضاع التي يحدث عندها تفاعل الأزواج: يزدوج ملح الديازونيوم مع الوضع بارا بالنسبة لمجموعات الهيدروكسيل أو الأمين، أما إذا كان الوضع مشغولا بمجموعة أخرى، ففي هذه الحالة يحدث التزاوج (coupling) عند الوضع أورثو بالنسبة للمجموعة الموجهة.



وعادة ما يحدث تفاعل الأزواج بين أملاح الديازونيوم والفا- نفتول
 (α - naphthol) أو الفا- نفتيل أمين (α - naphthylamine) عند
 الوضع (4)، إلا إذا كان الوضع مشغولاً. وفي هذه الحالة يحدث الأزواج
 (coupling) عند الوضع (2).



أما بيتا- نفتول (β - naphthol) وبيتا- نفتيل أمين (β - naphthylamine) فإنها تتفاعل بالازدواج عند الوضع 1 فقط. وإذا كان الوضع مشغولا فإن التفاعل لا يحدث إطلاقا.



ii- إثر الاوكسوكرومات على أصباغ الأزو: في صبغة الأزو البسيطة مثل

البارا- هيدروكسي أزو بنزين ($C_6H_5 - N$ - p- hydroxyazobenzene:

$= N - C_6H_4OH$) فإن جزئ الأزو بنزين هو الكروموجين (المنتج

للون) لاحتوائه على مجموعة الأزو - $N = N$ - الكروموفورية (حاملة

للون)، في حين أن مجموعة الهيدروكسيل هي الأكسوكروم والأيون

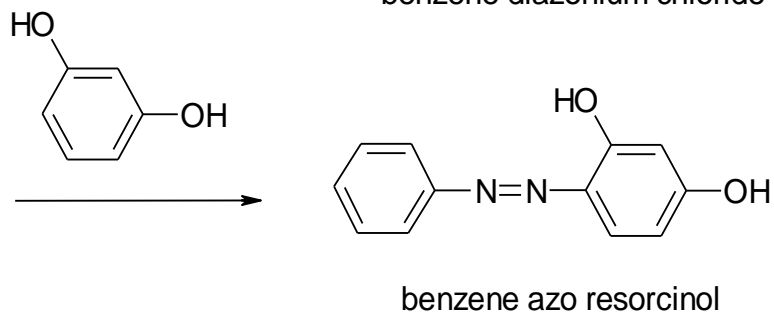
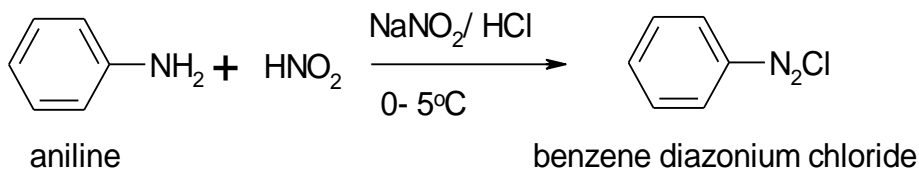
السالب لهذه الصبغة ما هو إلا هجين للتراكيب الآتية:



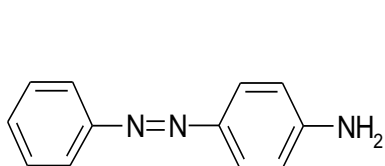
وبإدخال مجموعة هيدروكسيل أخرى (أكسوكروم) في الوضع أورثو

لمجموعة الأزو يزيد طاقات الرنين الإلكتروني، ولهذا يكتسب البنزين أزو

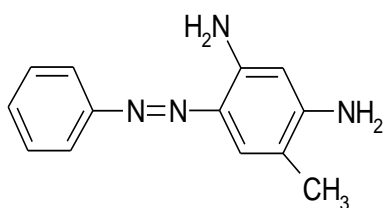
ريزورسينول (benzene azo resorcinol) اللون البرتقالي.



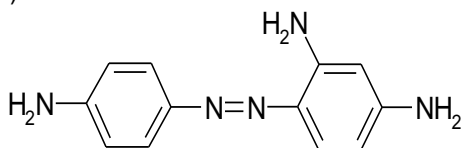
يمكن توضيح أثر الأكسوكروم على الألوان في الأصباغ بدراسة مقارنة للمركبات بارا- أمينو آزوبنزين (p- aminoazobenzene) وكريزو إندين (creso-indene) و 2:4:4'- ثلاثي أمينو بنزين (2,4,4'- triaminoazobenzene):



p- amino azo benzene
(yellow)



creso- indine
(orange)

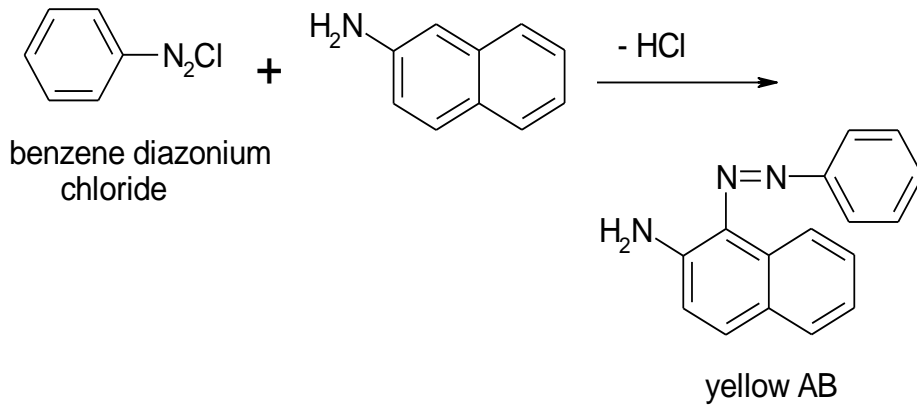


2,4,4'- triamino azo benzene
(brown)

iii - أصفر ا. ب (yellow A. B)، أصفر و. ب (yellow W. B):

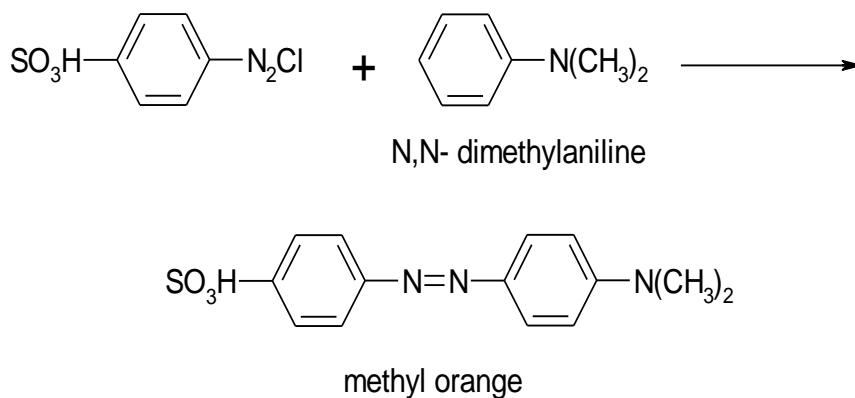
هاتان الصبغتان من الأصباغ التي سُمح بها لتلوين الأطعمة وتستخدمان

لتلوين الزبد والسمن الصناعي.



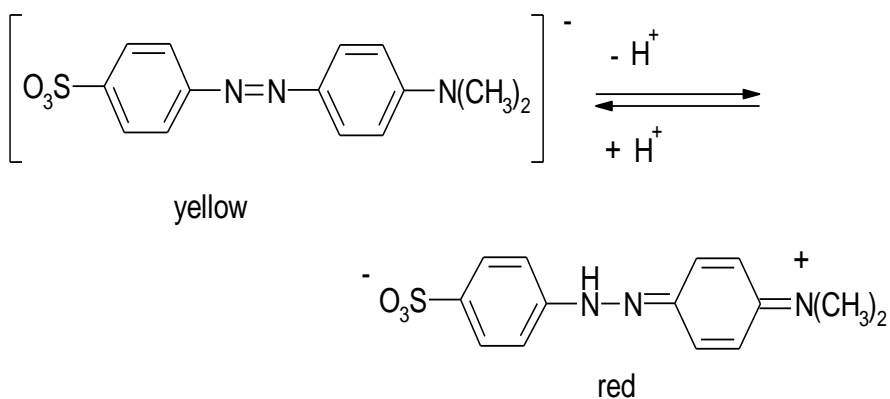
Iv- الميثيل البرتقالي (methyl orange): وهو الكشاف الشائع

ويحضر بتفاعل الازدواج لديازو حمض السلفانيليك (diazo-) (sulphanilic acid) مع ثنائي ميثيل أنيلين (N,N-dimethylaniline)، ويُستخدم لصبغة الصوف والحريز باللون البرتقالي، إلا أنه قليل النفع كصبغة لعدم ثباته عند تعرضه للضوء أو للغسيل.



ويُعزى تغير لون الكشاف في المحاليل الحمضية والمحاليل القاعدية إلى

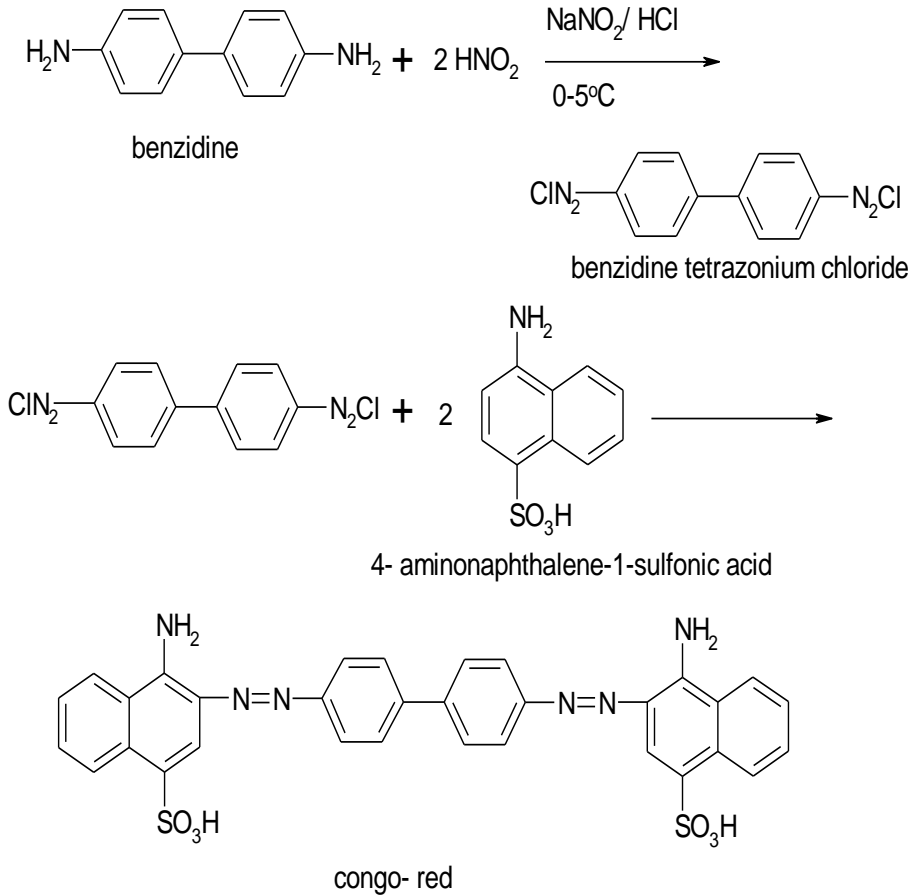
التغير في تركيب أيونه، كما هو واضح في المعادلة الآتية:



يكون الكشاف في لونه الأحمر عبارة عن أيون مزدوج الشحنة (Zwitterion) ويُعرف هيدروكلوريد هذه الصبغة باسم الهيليانثين.

v- أحمر كونجو (Congo red):

كانت صبغة أحمر كونجو أول صبغة اكتشفت عام 1883م لصباغة القطن صبغة ثابتة مباشرة، وهذه القدرة علي صباغة القطن دون الحاجة إلى النقع بطريقة المرسخ أعطت صبغة أحمر كونجو ومثيلاتها أهمية بالغة، وهي تحضر بكميات كبيرة بعملية تترازوتية للبنزيدين (tetrazotising of benzidine) ثم تفاعلها بالازدواج (coupling reaction) مع حمض نفتيونيك (naphthenoic acid).

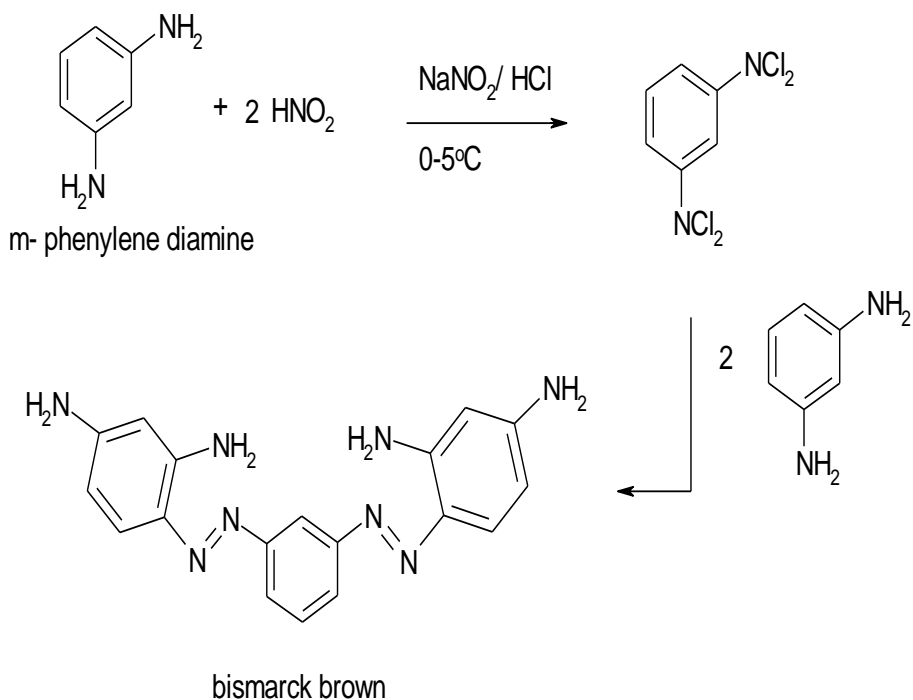


صبغة أحمر كونجو تُستخدم في المعمل ككشاف، وهي تعطي تغيراً في اللون عكس المشاهد في حالة عباد الشمس، فهي تعطي اللون الأحمر في المحاليل القلوية، واللون الأزرق في المحاليل الحمضية.

vi- بني بسمارك (Bismarck brown):

يمكن الحصول عليها بتفاعل ديازو (diazotization reaction)

لكلتا مجموعتي الأمينو في مركب ميتا- فنيلين ثنائي أمين (m- phenylene diamine)، ثم ازدواجها مع جزيئين إضافيين من نفس المركب، وصبغة بني بسمارك هذه- فضلا عن استعمالها في صبغة المنسوجات فإنها تستخدم لتلوين الخشب قبل معالجته بالورنيش لإنتاج أثاثات مقلدة للماهوجني.

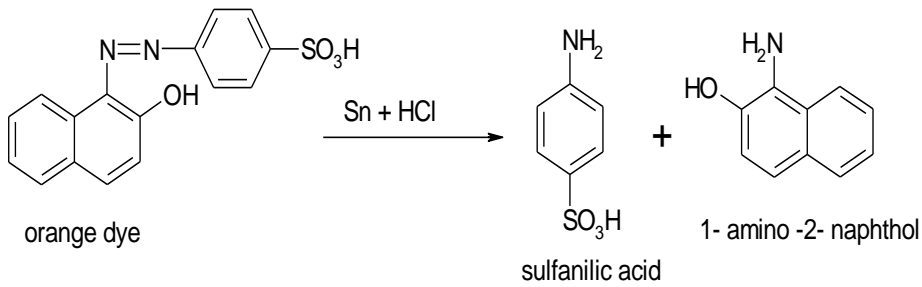


vii - تعدد أصباغ الأزو:

نرى من الأمثلة السابقة أنه إذا ما توافرت كميات مناسبة من مركبات الأمينو ومركبات الفينول لأمكن تخليق عدد وافر من أصباغ الأزو حيث يمكن إحداث تفاعل دستزة (diazotization reaction) على الأمينات الأولية، ثم تفاعل ازدواج مع مركبات الأمينو ومركبات الفينول الأخرى. والأمينات الأولية التي تستخدم عادة هي الأنيلين، الطولويدينات، الزيليدينات، النتروأنيلينات، حمض السلفانيليك، النفثيل- أمينات، البنزيدين، وغيرها من المركبات.

13- كيفية استنباط تركيب صبغة أزو:- تعتمد طريقة استنباط التركيب

لصبغة الأزو غير المعروفة على شطر جزئي الصبغة عند مجموعة أو مجموعات الأزو عن طريق الاختزال، ويتم ذلك باختزال الصبغة أولاً إلى مركب الهيدرازو (hydrazo compound R- NH- NH- R') الذي ينشطر عند زيادة اختزاله إلى جزيئين من مركبات الأمينو هما (R- NH₂)، (R'- NH₂) وهذه يمكن عزلها ثم تمييزها. والمثال المعلمي المؤلف لطريقة تعيين تركيب صبغة أزو مجهولة هو اختزال صبغة برتقالي 2.



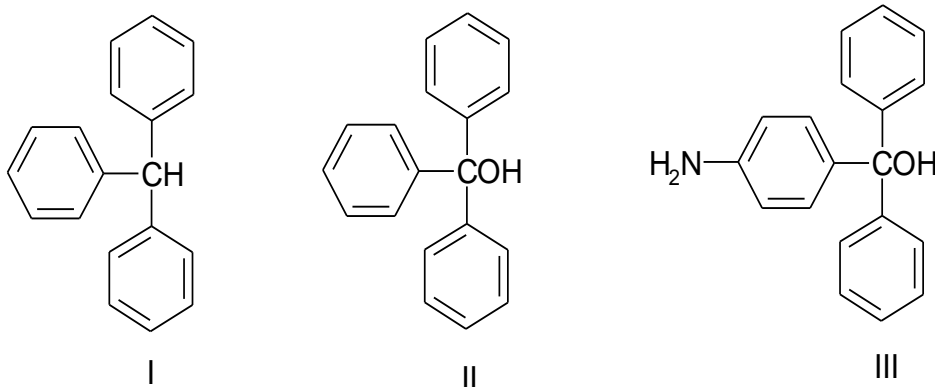
يُفصل حمض السلفانيليك (sulphanilic acid) عن 1- أمينو- 2- نفتول (1- amino- 2- naphthol) عن طريق اختلاف درجة ذوبانها ثم يختبر كل مركب على انفراد، وبذلك يمكن التعرف على كل جزء من شطري صبغة الأزو، ويجب ألا يغيب عن الذهن أن إحدى ذرتي النتروجين في صبغة الأزو جاءت أصلاً من نيتريت الصوديوم الذي أستخدم في تفاعل الديازو على أحد المركبات البينية. وعليه فهناك مجموعة أمينو إضافية في أحد نواتج الاختزال ولم تكن موجودة في أي من المادتين البينيتين، وواضح أنه في حالة صبغة برتقالي 2- المستخدمة كمثال توضيحي لهذه الطريقة- أن مجموعة الأمينو في جزئ مركب النفثول، هي التي يجب إهمالها، حيث إن حذف مجموعة الأمينو من جزئ حمض السلفانيليك (sulphanilic acid) يعطي حمض بنزين- سلفونيك (benzene sulphonic acid)، وهذا لا يستجيب لتفاعل الدستزة

(diazotization reaction) أو لتفاعل الازدواج (coupling)

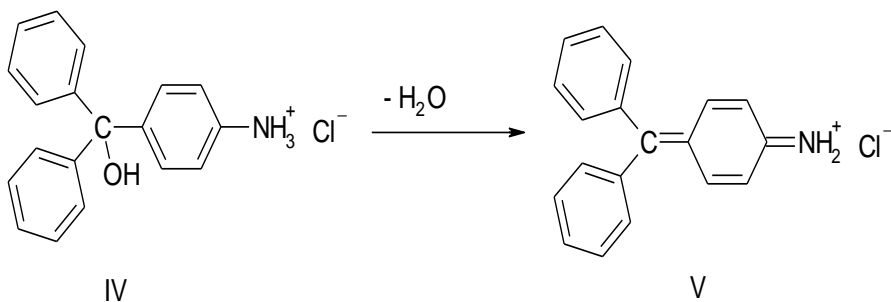
(reaction) مع أملاح الديازونيوم.

أصبغ ثلاثي- فنيل- ميثان (Triphenylmethane dyes)

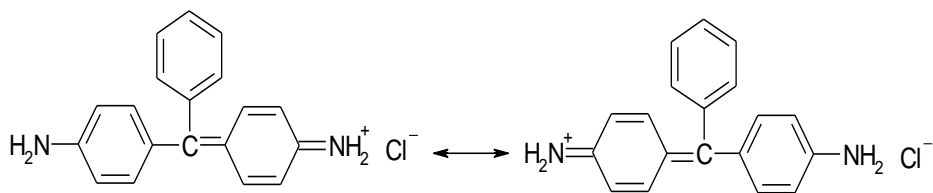
إن مركب ثلاثي فنيل ميثان (triphenyl methane) (I) وهو هيدروكربون عديم اللون يمثل المادة الأصلية (كروموجين) لعدد وفير من الأصباغ، وكذلك فإن مركبي ثلاثي فنيل كاربينول (triphenyl carbinol) (II)، بارا- أمينو ثلاثي فنيل كاربينول (triphenyl carbinol) (III) عديما اللون.



يعطي المركب الأخير (III) مع الأحماض المعدنية أملاحا برتقالية حمراء، كما يفقد الهيدروكلوريد (IV) جزئ من الماء متحولا إلى ما يسمى هيدروكلوريد فوكسون - إيمين (fuchsonimine hydrochloride) أو كلوريد فوكسونيمونيوم.



بالرغم من أن حلقة واحدة من حلقات بنزين المركب (V) توجد في الشكل الكينوني، فإنه ليست له القدرة على تكوين ألوان زاهية، ويُعزى ذلك كما سبق شرحه إلى أن الروابط الكينونية لا يمكنها أن تنتقل للحلقات الأخرى للمركب، وإدخال مجموعة أمينو ثانية في إحدى الحلقات الأروماتية الأخرى يسمح بتكوين التركيب الكينوني في أي من الحلقتين، وينتج بذلك المركب (VI) وهو صبغة اكتشفها العالم دوبنر في عام 1878، ولذا أطلق عليها اسم بنفسج دوبنر.

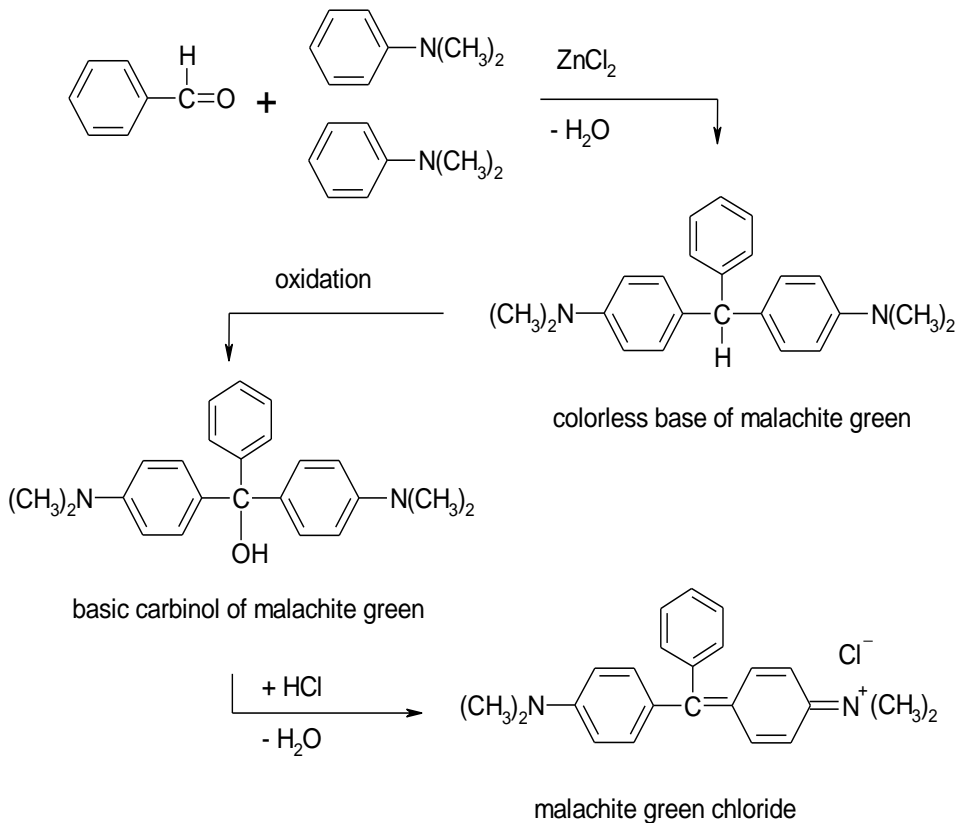


ولا تُستخدم حالياً هذه الصبغة إلا أن مشتقها رباعي المثيل أخضر ملاكيت ذو أهمية اقتصادية للأغراض الصناعية، كما أنه أكثر الأمثلة شيوعاً من الوجهة التعليمية لبيان طريقة تحضير صبغة من أصباغ ثلاثي- فنيل- ميثان.

i- أخضر ملاكيت (Malachite green): يحضر بتسخين البنزالدهيد

مع ثنائي-ميثل-أنيلين (N, N- dimethyl aniline) في وجود كلوريد
الخاصين المصهور كعامل منتزع للماء، ثم بأكسدة القاعدة عديمة اللون
المتكونة بثاني أكسيد الرصاص وحمض الهيدروكلوريد إلى الصبغة
المعروفة.

وقد ذكر سبب زوال لون أخضر ملاكيت بفعل حمض الهيدروكلوريد،
كما أن هذه الصبغة تفقد لونها أيضا إذا أصبحت محاليلها واضحة القلوية،
حيث يتحول ملح الصبغة بفعل هيدروكسيد الصوديوم إلى قاعدة الصبغة
(أي إن أيون الكلوريد قد استبدل بأيون هيدروكسيد)، وبذلك يتحول تدريجيا
أيون الصبغة القاعدي إلى أيون كربينول غير متأين، وهذا ينفصل من
المحلول على شكل أبيض.

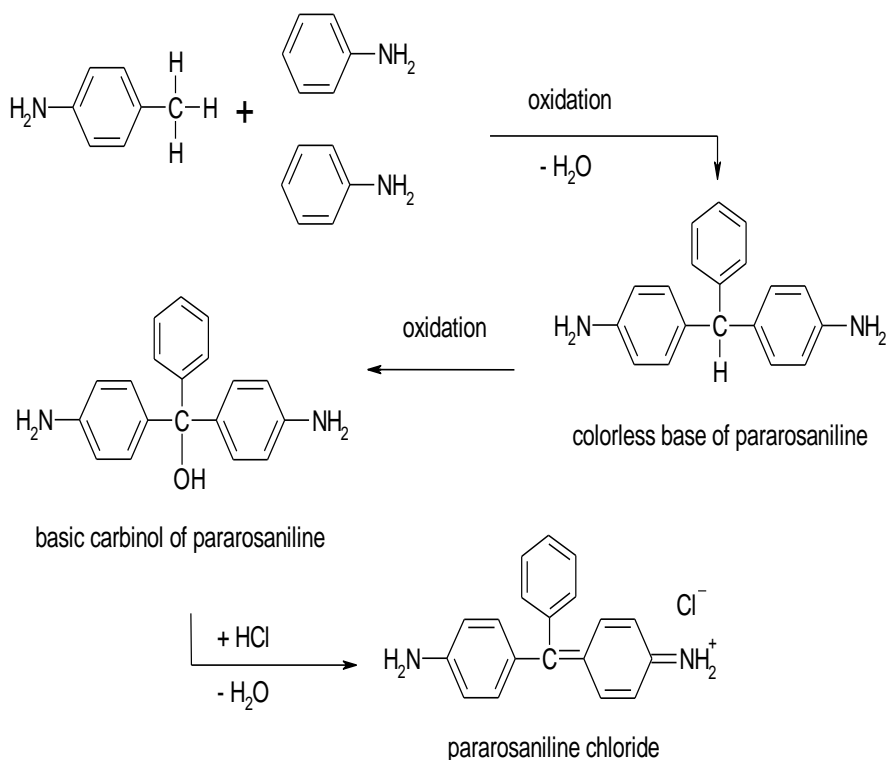


ترجع تسمية صبغة أخضر ملاكيت إلى أن لونها الأخضر المشرب بالزرقة يشبه لون خام النحاس المعروف باسم ملاكيت، ويتكون أساساً من كربونات النحاس القاعدية وتضفي هذه الصبغة ألواناً جميلة خضراء مشربة بالزرقة على الصوف والحريز، أما إذا استخدمت لصبغة القطن فإنها تحتاج إلى النقع مع حمض التانيك المرسخ.

ii- بارا- روز- أنيلين (pararosaniline) :- وهو مثال آخر من أصباغ

ثلاثي فنيل ميثان القاعدية، ويحضر مباشرة من الأكسدة المباشرة لمخلوط

من كلوريد الأنيلين والبارا- طولويدين.



تصبغ الصوف والحريز بلون أحمر وردي، ولكنها في حالة القطن

تحتاج إلى استخدام مرسخ مثل حمض التانيك.

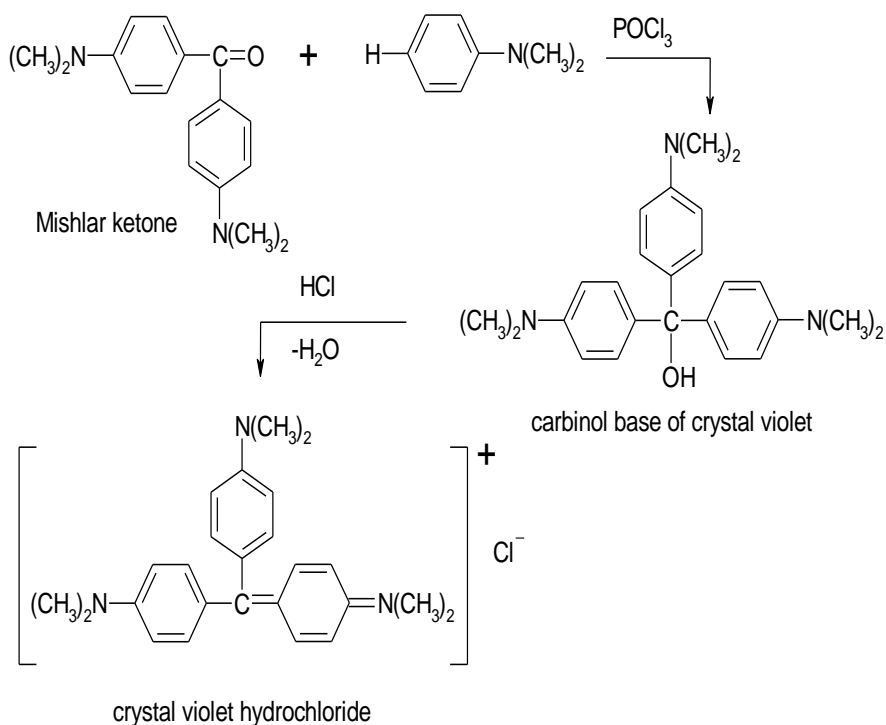
iii- بنفسج كريستال (Crystal violet):- يمكن تحضير صبغة بنفسج

كريستال (هكسا مثيل روزانيلين) بطرق مشابهة لتلك التي استخدمت في

تحضير أخضر ملاكيت أو بارا- روزانيلين.

وهناك طريقة تخليقية أخرى تستحق العناية، وتبدأ باستخدام كيتون

ميشلر مع ثنائي مثيل أنيلين طبقاً للمعادلات التالية:-



صبغة بنفسج كريستال صبغة ممتازة للصوف والحريز، إلا أنها تشبه

أصباغ أخضر ملاكيت والفوكسين في أنها تحتاج إلى مرسحات إذا ما

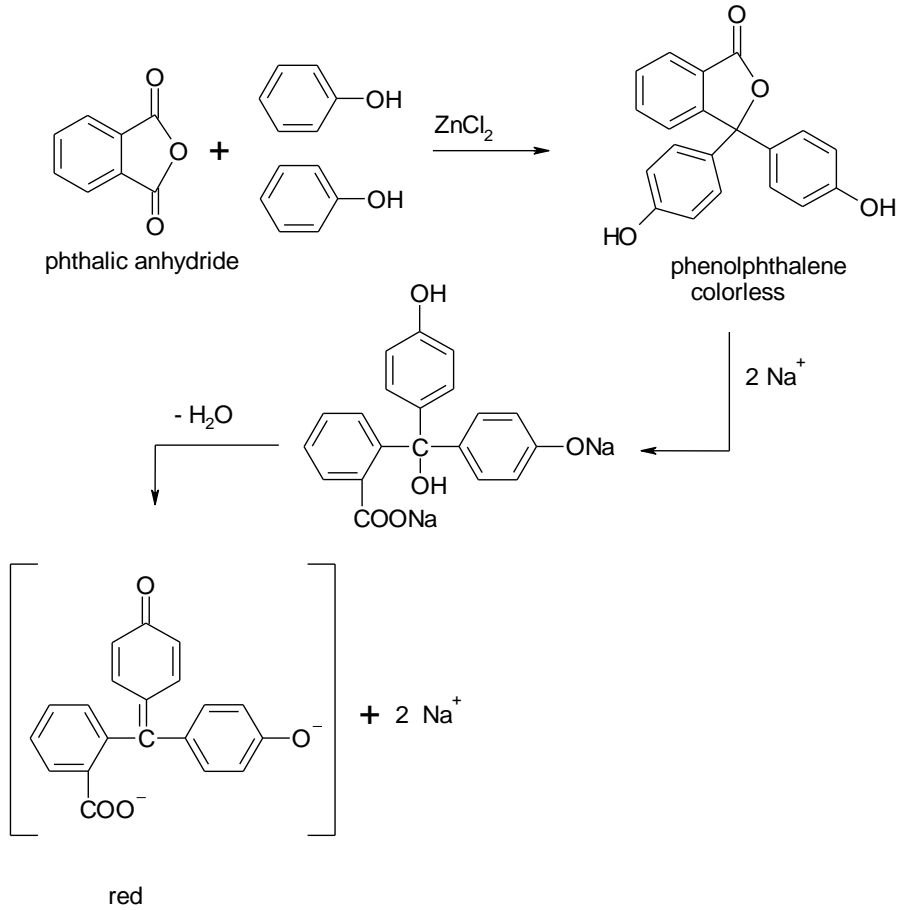
أستخدمت لصبغة القطن.

الفثالينات (phthalenes)

تشتق الأصباغ من نوع فثالين من انهيدريد الفثاليك (phthalic anhydride) بتكاتفه مع المركبات الفينولية، وبعض أعضاء هذه المجموعة أعلى قيمة كمواد كشافه منها كأصباغ.

-i فينولفثالين (phenolphthalene):

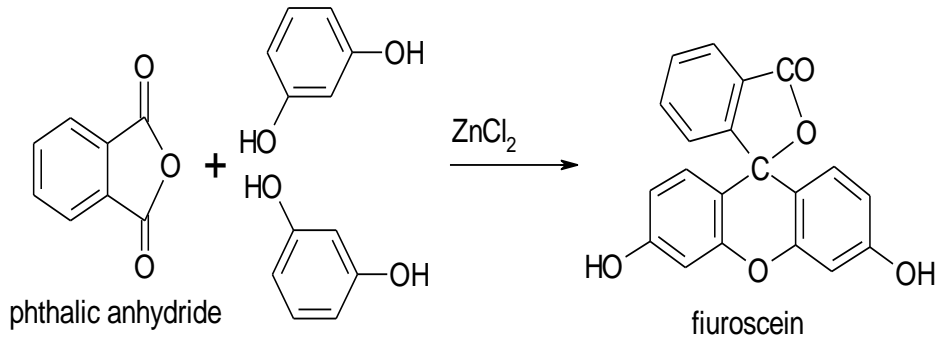
يمكن الحصول عليه بتسخين الفينول مع انهيدريد الفثاليك في وجود حمض الكبريتيك أو كلوريد الخارصين. والشكل عديم اللون للفينولفثالين والذي يتكون أولا يتحول إلى اللون الأحمر بإضافة قلوي. أما إذا زادت نسبة تركيز أيونات الهيدروكسيد فإن اللون الأحمر يزول نتيجة لتكون قاعدي عديم اللون.



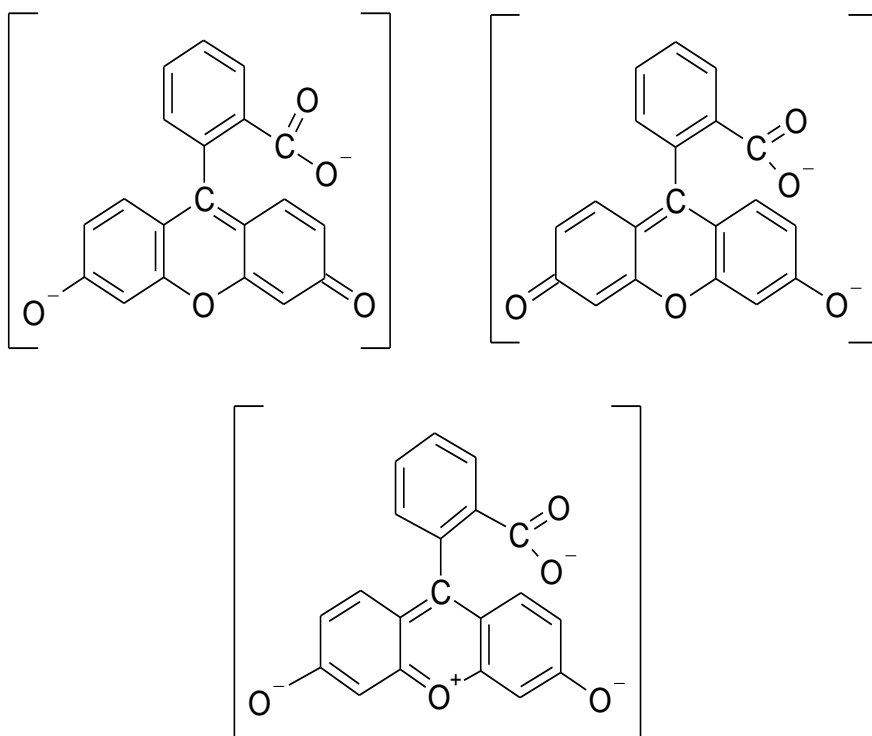
والفينولفتالين هام ككشاف إلا أنه عديم القيمة كصبغة، كما يستخدم في الطب كمسهل، ولأنه شحيح الذوبان جدا في الماء فيستخدم محلوله الكحولي بنسبة 1 % ككشاف.

ii- فلورسين (Flourescein):

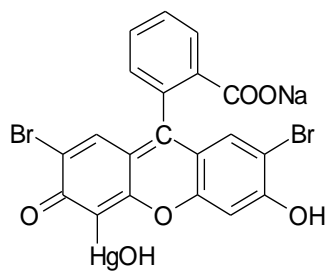
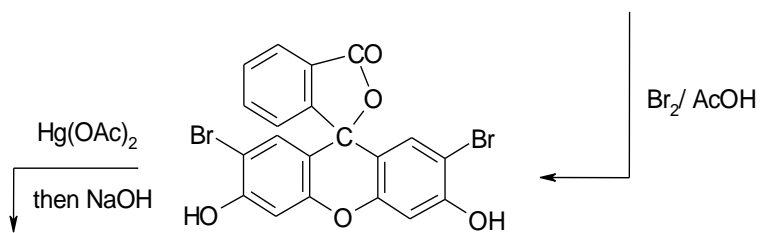
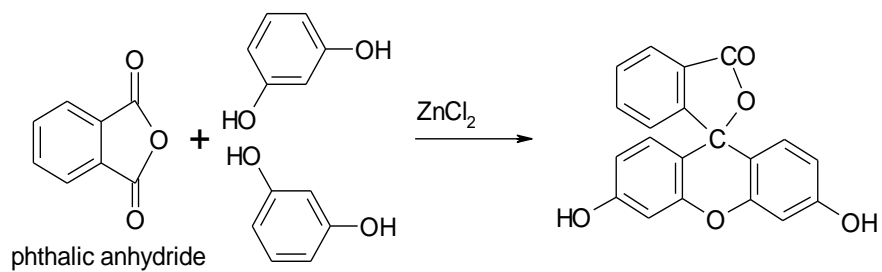
يمكن الحصول عليه بتسخين مخلوط من أنهيدريد حمض الفثاليك وريزورسينول في وجود كلوريد خارصين لامائي لمدة 10 ساعات عند درجة 190-200°م، ويمكن أن يطلق عليه اسم "ريزورسينول-قثالين".



والفلورسين مسحوق برتقالي اللون يذوب في المحاليل القلوية ليعطي لونا أخضر شديد الوضوح. ويظهر هذا المحلول باللون الأصفر إذا مر خلاله الضوء، وبالضوء الأخضر في الضوء المنعكس، وتُعزى خاصية الالصف هذه إلى وجود « قنطرة » أكسجين تصل حلقتي البنزين لهذا الفلورين. يُطلق على الفلورسين اسم $4,4'$ -ثنائي هيدروكسي فلورين، تتحلل حلقة اللاكتون مائيا بالقلويات لتعطي ايون الصبغة الذي يمكن اعتباره هجيناً لرنين إلكتروني لتراكيب مساهمة توضح الصيغ الآتية ثلاثاً منها، كما يطلق أحيانا على الملح الصوديومي للفلورسين اسم " يوارنين "

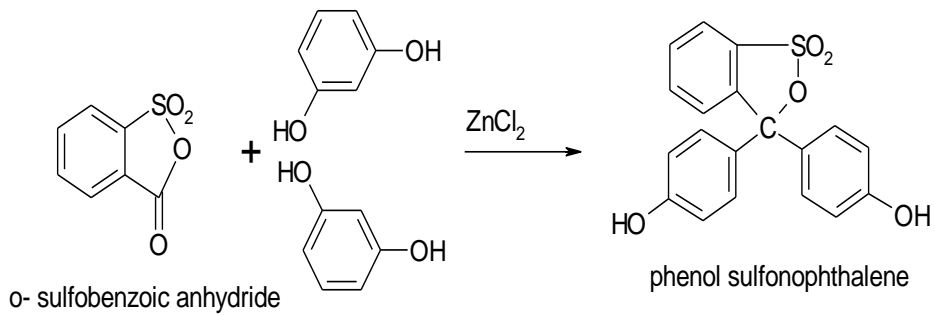


تؤدي زئبقية ثنائي بروميد الفلورسين إلى تكوين المادة المشهورة
 ميركروكروم، وتتم برومة محلول الفلورين في حمض الخليك بسهولة، ثم
 يزئبق ثنائي بروميد الفلورسين بخلات الزئبق، ثم بعد ذلك يعالج الناتج
 بمحلول هيدروكسيد الصوديوم فينتج الميركروكروم، الذي يستخدم محلوله
 المائي بنسبة 2 % كمطهر.



السلفون- فتاليينات (Sulfonophthalene):-

كثير من السلفون- فتاليك مفيد جدا كمواد كشافه، ويُستخدم لتحضيرها أنهيدريد- أرثو- سلفوبنزويك (o- sulfobenzoic anhydride) بدلا من أنهيدريد حمض الفتاليك، وفيما يلي الصيغ الكيميائية للفينول- سلفون- فتالين ورباعي بروموفينول- سلفون- فتالين. يستخدم الملح أحادي الصوديوم للفينول- سلفون- فتالين للكشف التشخيصي على وظيفة الكلية.



انثراكينون (Anthraquinone)

يمكن تقسيم الأصباغ المنتمة لهذا النوع إلى قسمين:-

1- مشتقات انثراكينون هيدروكسيلية (مثل اليزارين)

وتستخدم مع أملاح الفلزات كمرسحات.

2- أصباغ أنثراكينون من نوع « الدن أو الفات» والتي

يجب اختزالها قبل معالجة النسيج بها.

اليزارين (Alizarin):-

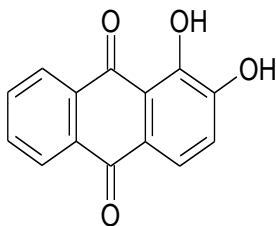
يوجد على شكل جلوكوزيد (هو حمض روبيرثريك) في جذور نبات

العفلق. ولقد عرفه واستخدمه الأقدمون، وكانوا يستخلصونه من المصادر

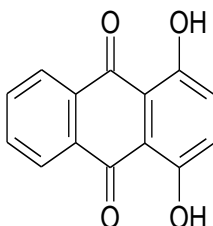
النباتية حتى الأزمنة الحديثة. وفي عام 1869 اكتشف العلمان جرييه

ولبيرمان Graebe and Liebermann طريقة لتخليقه في أثناء دراستهما

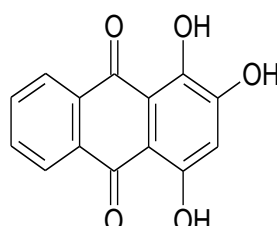
لتحضير مشتقات للأنثراكينون.



Alizarin



Quinizarin



Purpurin

ويمكن تلخيص الخطوات الأساسية التي أدت إلى إثبات صيغة وتركيب

الأليزارين، ومنها أمكن تخليقه فيما يلي:-

1- بتقطير الأليزارين مع برادة الخارصين يُختزل إلى الأنثراسين.

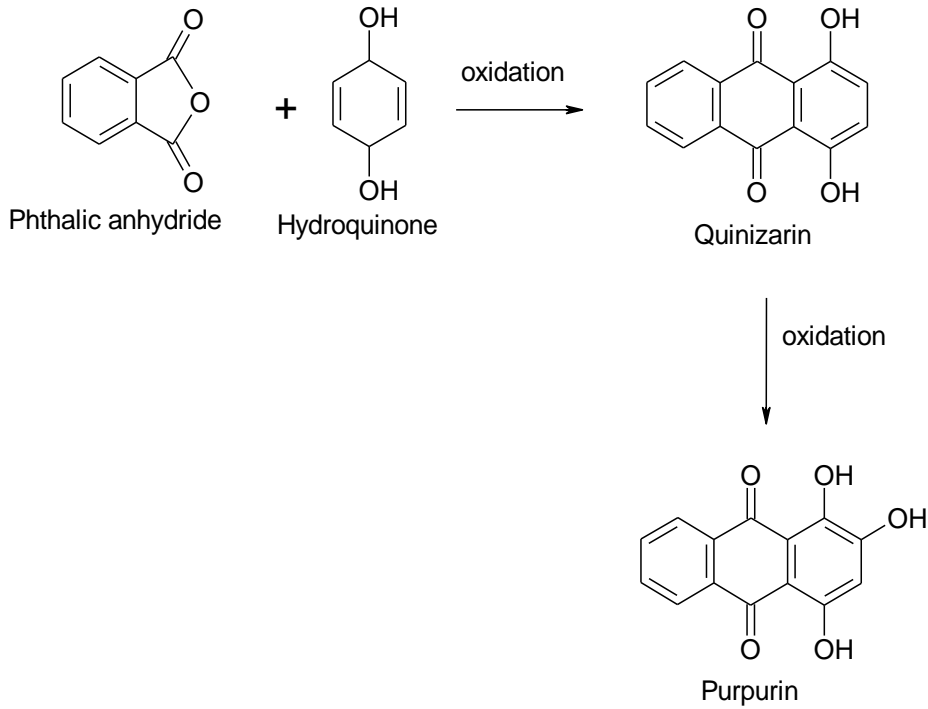
2- بتكثيف انهيديد الفثاليك (phthalic anhydride) مع

الهيدروكينون (hydroquinone) يتكون الكوينزارين

(quinizarin) الذي إذا ما أُكسد باحتراس أنتج البيريورين

(purpurin). وهي صبغة توجد مصاحبة للأليزارين في جذور

نبات العفلق.



ولابد من أن تكون مجموعتا الهيدروكسيل في الكوينيزارين في وضع بارا-
إحدهما بالنسبة إلى الأخرى (أي 1 ، 4) لأنها حُضرت من الهيدروكينون،
ومن المحتمل أن تكون مجموعة الهيدروكسيل الأخرى في الوضع (2).

3- إذا أُكسد الأليزارين بنفس الاحتياط أنتج بيريبورين أيضا، ولهذا

فمن الاحتمالات القوية أن يكون تركيب الأليزارين هو 1,2- ثنائي

هيدروكسي انثراكينون (1,2- dihydroxy

anthraquinone).

4- أخيرا يمكن الحصول على الأليزارين من أنهيدريد الفثاليك

والكاتيكول. ويُستخلص من ذلك أن مجموعتي الهيدروكسيل في

الأليزلرين لابد أن تكون في الوضعين (1) ، (2) أو الوضعين (2)

، (3)، ألا أن الاحتمال الأخير يُستبعد بناء على النتائج العملية

المذكورة في البندين الثاني والثالث آنفا، وعلى هذا فلا بد أن يكون

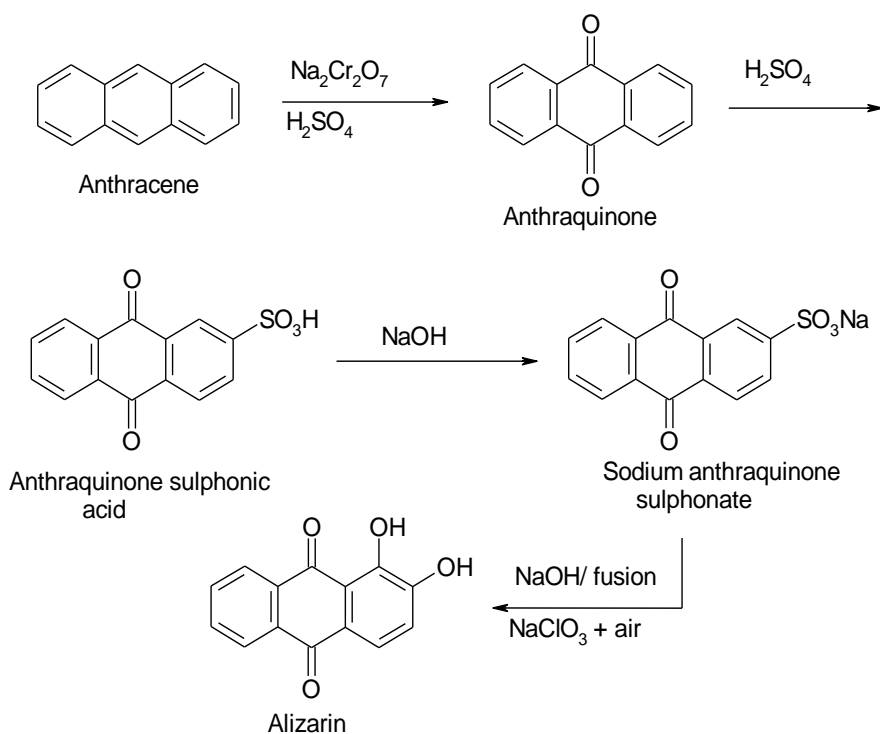
تركيب الأليزارين هو 1,2- ثنائي هيدروكسي انثراكينون (1,2-

dihydroxyanthraquinone).

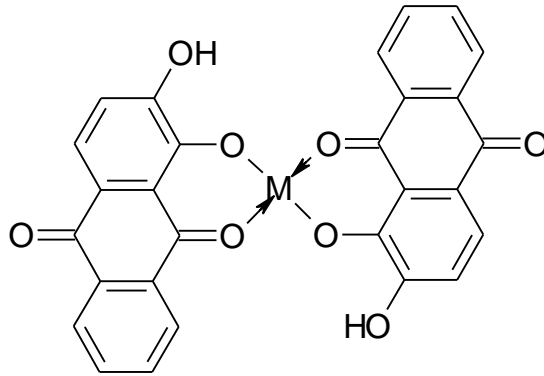
يُحضر الأليزارين تجاريا عن طريق أكسدة الأنتراسين إلى الانثراكينون،

ثم سلفنة الأخير إلى حمض انثراكينون – بيتا- سلفونيك الذي يُصهر بعد

ذلك مع القلوي في الهواء الجوي، وتُضاف عادة كمية ضئيلة من كلورات الصوديوم كعامل مؤكسد إضافي في أثناء عملية الصهر. والألزارين نفسه صبغة ضعيفة بالرغم من أن لونه أصفر، ولكنه يكون محاليل زاهية مع أملاح الألومنيوم والكالسيوم والحديد وغيرها من الفلزات، والأنسجة المرسخة بأملاح الألومنيوم والكالسيوم والقصدير تكتسب اللون الأحمر عند معالجتها بالألزارين.



تُعطي مرسخات الحديد محاليل بنفسجية قاتمة، أما أملاح الكروم فتعطي ألوانا بنية ضاربة للحمرة، وينفع النسيج في العادة قبل صباغته في زيت أحمر- تركي (زيت خروج معالج بحمض الكبريتيك) ويعتقد أن المحاليل المعدنية للأليزارين ذات تراكيب تناسقية تشبه تراكيب المشتقات الفلزية للأكسيمات.



أصباغ الدن

أصباغ الدن مركبات ملونة عديمة الذوبان إلا أنها تعطي بالاختزال نواتج غير ملونة (Leuco) قابلة للذوبان، وقد تكون نواتج الاختزال مواد ملونة أو لا لون لها؛ وهي ذات قابلية واضحة لألياف الأنسجة. وإذا ما أُريد استخدام إحدى صبغات الدن فيجب اختزال الصبغة بهيدروكبريتيت الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) أو بعامل اختزال آخر مناسب في معزل عن الهواء الجوي، ثم ينقع النسيج في محلول الصبغة المختزلة، ثم إذا عرض النسيج بعد ذلك للهواء الجوي أو أي عامل مؤكسد آخر فإن الصبغة تتأكسد إلى التركيب الملون عديم الذوبان، الذي يظل عالقاً بقوة بألياف النسيج.

وصبغة النيل أو الانديجو (Indigo) هي أحد الأمثلة الكلاسيكية لأصباغ الدن. ولقد ثبت أن الأنسجة التي وجدت بأهرامات مصر مصبوغة بها. لا توجد صبغة النيل طليقة في النبات، بل على شكل جلوكوزيد غير ملون يعرف باسم " انديكان " وهذا يعطي عند تحلله مادتي الجلوكوز والاندوكسيل، وهذا المركب الأخير يعطي النيل (Indigo) بالأكسدة.

تركيب النيل (الأنديجو): يمكن تلخيص أهم النقاط التي أستخدمت

لإثبات تكوين صبغة النيل فيما يلي:-

(أ) أثبتت التحاليل الكمية والوصيفة وتعيين الوزن

الجزئي أن القانون الجزيئي للصبغة هو $C_{16}H_{10}O_2N_2$.

(ب) أن التقطير الإتلافي للصبغة يعطي انيلين.

(ت) أن صهر الصبغة مع القلويات إما أن يعطي

انثرانيليك وإما انيلين حسب درجة الحرارة المستخدمة،

ويمكن تفسير ذلك بأن حمض الانثرانيليك يتكون أولاً،

ولكن بموالة تسخينه عند درجات حرارة أعلى يفقد

الحمض مجموعة كربوكسيل، وبذلك يتحول إلى انيلين.

(ث) التأكسد القوي لصبغة النيلة ينتج جزيئين من

الايزاتين (Isatin): وعلى هذا فإن جزئ الصبغة يتكون

من وحدتين (C_6H_5ON) مرتبطين معا.

(ج) يتوقف ناتج اختزال الايزاتين (Isatin) على

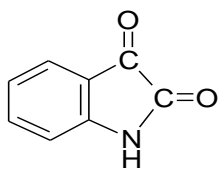
الشروط المستخدمة، فتعطي أحد المركبات الثلاثة الآتية:

ثنائي-أكسيندول ($C_8H_7O_2N$) وأكسيندول (C_8H_7ON)

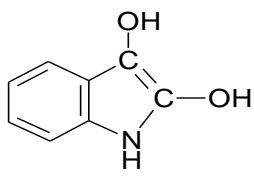
أو اندول (C_8H_7N).

(ح) يعطي الاندوكسيل (وهو أحد ايزوميرات

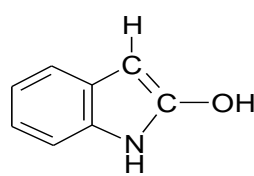
الأكسيندول) صبغة النيلة بالأكسدة.



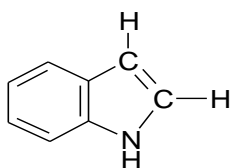
Alizarin



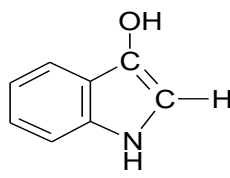
Dioxindole



Oxindole



Indole

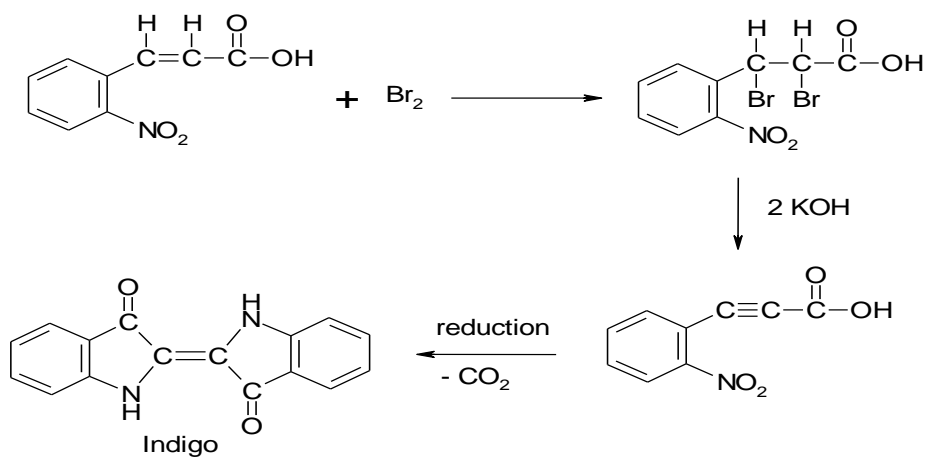


Indoxyl

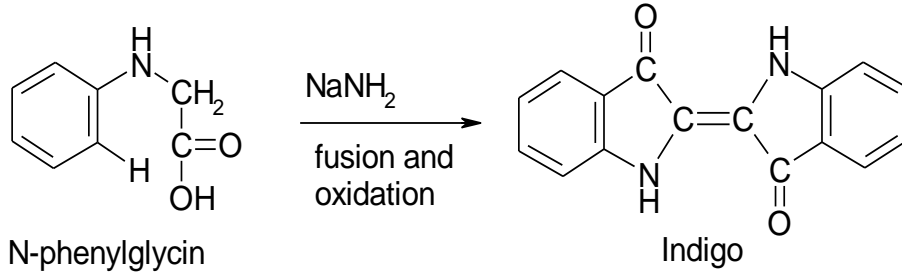
أُلفت هذه المشاهدات وغيرها الخاصة بصبغة النيلة ونواتج تحطيمها ضوءاً على تركيب النيلة، الذي أمكن التحقق منه بالوسائل التخليقية.

تخليق النيلة (الانديجو): استخدمت عدة طرق لتخليق النيلة بعد الاستعانة بما حصل عليه من معلومات خاصة بنواتج تحطيمها.

(أ) من حمض أرثو- نيتروسيناميك (o- Nitrocinammic acid):

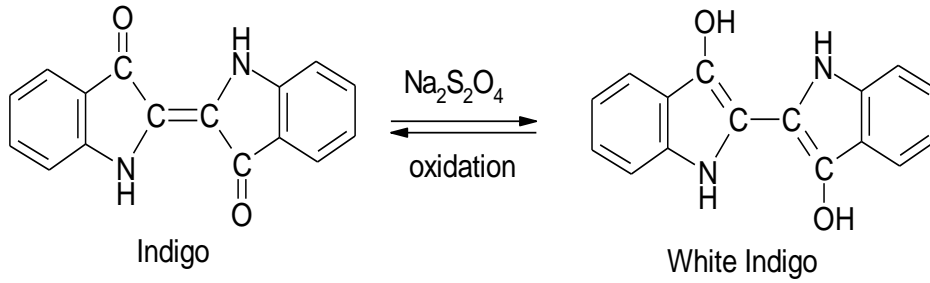


(ب) من فنيل جليسين (phenyl glycin):



صبغة النيلة تعطي عند اختزالها أبيض النيلة القابل للذوبان، وإذا ما

تشرب ثوب بهذا المحلول ثم أُكسد اكتسب لونا أزرق ثابتا.



المراجع

- 1- Color chemistry (synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments (third edition), Heinrich Zollinger, 2001.**
- 2- Natural dyes, Chetan P. Mahajan, S. S. Surana, 2011.**
- 3- Chemistry of dyes and pigments, Shekh md. Mamun kabir, 2013.**
- 4- Metal-free synthetic organic dyes (1st edition), Ghodsi Ziarani, Razich Moradi, Negar Lashgari, hendrik G. Kruger, 2018.**
- 5- Synthetic dyes, Gurdeep R. Chatwal, 2016.**
- 6- Dyeing (processes, techniques and applications) Jie Fu, PH.D, 2014.**
- 7- Sustainable innovations in textile chemistry and dyes, Subramanian Senthilkannan Muthu, 2018.**

- 8- Dyeing and chemical technology of textile fibers, E. R. Trotman, 1985.**
- 9- A text-book of dye chemistry: the chemistry of dyes-stuff (classic reprint), George Cornelius, 2018.**
- 10-The chemistry of synthetic dyes, K. Venkataraman, 2021.**